

**SANDRA DE MELO CASSEMIRO**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COPOLÍMEROS EM BLOCO COM  
SEGMENTOS CONJUGADOS NÃO CONJUGADOS CONTENDO UNIDADES  
FENILENO-VINILENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre. Área de Concentração: Engenharia e Ciências dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Leni Akcelrud

**CURITIBA**

**2008**

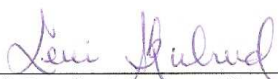


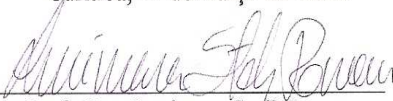
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Setor de Tecnologia

**RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Aos vinte e sete dias do mês de março de 2008, no auditório do CEHPAR- no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Junior, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia no exercício da coordenação, a Banca Examinadora para a centésima quadragésima primeira defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia, foi constituída pelos professores doutores: Dr. Leni Campos Akcelrud (UFPR), Lucimara Stolz Roman (UFPR), Alexandre Marletta (UFU). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **Sandra de Melo Cassemiro** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**Síntese e caracterização de copolímeros em blocos conjugados não conjugados contendo unidades PPV**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 62 e 63 da resolução 62/03 de 22.07.2003).

Curitiba, 27 de março de 2008.

  
\_\_\_\_\_  
Profa.Dra. Leni Campos. Akcelrud  
Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Profa.Dra. Lucimara Stolz Roman

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Alexandre Marletta

*Dedico este trabalho as minhas filhas Fernanda e Gabriella,  
razões do meu viver.*

“Num mundo solidário, todos devem ter acesso ao conhecimento, como condição de humanidade, de vida digna material e moral”.

Emir Sader

## **AGRADECIMENTOS**

À Profa. Leni Akcelrud pela oportunidade, confiança e orientação ao longo desse trabalho.

À minha família pelo apoio, carinho e incentivo.

À minha amiga Isabel pelo companheirismo que sempre tivemos, tornando esse trabalho possível.

Aos colegas de trabalho do Laboratório pela ajuda e incentivo, em especial a Mitsuka pelo carinho nos momentos difíceis.

Ao Vitor, Andressa e Arnaldo pelas sugestões valiosas na realização das sínteses.

À Marilda Munaro pela realização das medidas de DSC.

Aos Professores e funcionários do Departamento de Química que de alguma forma ajudaram na realização desse trabalho.

À Profa. Débora Balogh do Departamento de Química da USP de São Carlos pela realização das medidas de GPC.

Ao Prof. Irineu do Departamento de Física – UFPR.

Ao conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento – CNPq e ao Instituto Multidisciplinar do Milênio – IMMP.

As amigas e vizinhas Silvia, Lara e Lurdes pela pronta ajuda e companheirismo.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	vii
ÍNDICE DE TABELAS .....	x
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xi
RESUMO .....	xiv
ABSTRACT .....	xv
1. APRESENTAÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Polímeros Conjugados.....	3
2.2. Polímeros Conjugados Eletroluminescentes.....	8
2.2.1. Polímeros eletroluminescentes com conjugação confinada .....	8
2.2.2. PPV .....	11
2.2.3. Síntese de Polímeros Eletroluminescentes .....	13
2.3. Processos Fotofísicos .....	16
2.3.1. Processos Radiativos .....	18
2.3.2. Processos Não Radiativos .....	19
2.3.3. Formação de Agregados .....	20
2.4. Dispositivos emissores de luz .....	21
3. OBJETIVOS .....	25
4. EXPERIMENTAL.....	26
4.1. Materiais e Métodos.....	26
4.1.1. Reagentes e Solventes .....	26
4.1.2. Equipamentos.....	26
4.2. Procedimento de Síntese do Monômero.....	27
4.3. Procedimentos de Síntese dos Polímeros .....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1. Síntese e Caracterização Estrutural.....	31
5.1.1. Síntese do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano – DIAL .....	31
5.1.2. Síntese do Poli (1,8 - octanodioxí - 2, 6-dimetoxi - 1,4 - fenileno - 1, 2-etenileno).....	36
5.1.3. Caracterização do Poli 10-90 .....	41
5.1.4. Caracterização do Poli 20-80 .....	47

5.1.5. Caracterização do Poli 50-50 .....	52
5.1.6. Comparação entre os Polímeros Sintetizados.....	57
5.2. Caracterização Fotofísica .....	63
5.2.1. Fotofísica Poli 10-90.....	64
5.2.2. Fotofísica Poli 20- 80.....	69
5.2.3. Fotofísica Poli 50-50.....	74
5.2.4. Comparação entre o Poli 10-90, Poli 20-80 e o Poli 50-50.....	79
6. CONCLUSÕES .....	85
7. TRABALHOS FUTUROS.....	87
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Exemplo de aplicações de polímeros emissores de luz em mostradores (a) rígido (b) flexível.....	1
Figura 2: Exemplos de estruturas de polímeros conjugados. PA- poliacetileno, PT-politiofeno, PPy- polipirrol, PPP-poli- <i>p</i> -fenileno, PPV-polifenileno vinileno, PF-polifluoreno. ....	3
Figura 3: Representação dos orbitais moleculares $\pi$ e $\sigma$ formados entre dois átomos de carbono $sp^2$ .....	5
Figura 4: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos. ....	6
Figura 5: Representação esquemática da interação entre os orbitais ligantes ocupados e orbitais antiligantes desocupados. ....	6
Figura 6: Representação esquemática da natureza elétrica dos materiais ..... a) isolante b) semicondutor e c) condutor. ....	7
Figura 7: Exemplos de polímeros eletroluminescentes com conjugação confinada. a) polivinilcarbazol, o cromóforo encontra-se pendente a cadeia principal e b) polímero tipo PPV onde os cromóforos encontram-se separados pelos grupamentos octametileno.....	9
Figura 8: Rota de Wessling para a formação do polifenilenovinileno (PPV) ....	11
Figura 9: Síntese do poli(1-metoxi-4-(2-etilhexiloxi)- <i>p</i> -fenilenovinileno – MEH-PPV.....	12
Figura 10: exemplos ilustrativos das reações de polimerização mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados.....	14
Figura 11: Diagrama de Jablonsky.....	17
Figura 12: Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado. ....	21
Figura 13: Estrutura básica de um dispositivo emissor de luz.....	22
Figura 14: Esquema ilustrativo das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo.....	23
Figura 15: Esquema de síntese do DIAL.....	31
Figura 16: Mecanismo de reação do DIAL. ....	31
Figura 17: Espectro de FTIR do DIAL. ....	32
Figura 18: Espectro FTIR do Seringaldeído comercial.....	33



Figura 19: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do DIAL. ....	34
Figura 20: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do DIAL. ....	35
Figura 21: Curva DSC para o DIAL. ....	36
Figura 22: Estrutura do LaPPS 08. ....	37
Figura 23: Rota de síntese do poli(1,8-octanodioxi-2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno) ....	37
Figura 24: Modificação introduzida no LaPPS 08. ....	38
Figura 25: Mecanismo de Polimerização Wittig. ....	40
Figura 26: Espectro de FTIR do Poli 10-90. ....	41
Figura 27: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 10-90. ....	43
Figura 28: Espectro RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 10-90. ....	44
Figura 29: Espectro RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 10-90 ampliado na região entre 120 e 140 ppm. ....	46
Figura 30: Curva DSC para o Poli 10-90. ....	47
Figura 31: Espectro de FTIR do Poli 20-80. ....	48
Figura 32: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 20-80. ....	49
Figura 33: Espectro RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 20-80. ....	50
Figura 34: Curva DSC para o Poli 20-80. ....	52
Figura 35: Espectro de FTIR do Poli 50-50. ....	53
Figura 36: Espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 50-50. ....	54
Figura 37: Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 50-50. ....	55
Figura 38: Curva DSC para o Poli 50-50. ....	57
Figura 39: Espectro de RMN $^1\text{H}$ integrado do Poli 10-90. ....	59
Figura 40: Espectro de RMN $^1\text{H}$ integrado do Poli 20-80. ....	59
Figura 41: Espectro de RMN $^1\text{H}$ integrado do Poli 50-50. ....	60
Figura 42: Termogramas do Poli 10-90, Poli 20-80 e Poli 50-50. ....	63
Figura 43: Espectros de absorção do Poli 10-90 em solução com diferentes concentrações. ....	64
Figura 44: Espectros de absorção do Poli 10-90 em solução e em filme. ....	65
Figura 45: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{\text{exc.}} = 400\text{nm}$ ) do Poli 10-90 em diferentes concentrações: (a) não normalizado e (b) normalizado. ....	66
Figura 46: Espectros de fluorescência em filme e em solução. ....	67
( $\lambda_{\text{exc.}} = 340\text{nm}$ ) do Poli 10-90. ....	67
Figura 47: Espectros de absorção e excitação do Poli 10-90 em solução. ....	68

Figura 48: Espectros de absorção e excitação do Poli 10-90 em filme .....	68
Figura 49: Espectros de absorção do Poli 20-80 em solução com diferentes concentrações. ....	69
Figura 50: Espectros de Absorção do Poli 20-80 em solução e em filme. ....	70
Figura 51: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc.} = 400nm$ ) do Poli 20-80 em diferentes concentrações: (a) não normalizada e (b) normalizada. ....	71
Figura 52 : Espectros de fluorescência em filme e em solução.....	72
( $\lambda_{exc.} = 340nm$ ) do Poli 20-80. ....	72
Figura 53: Espectros de absorção e excitação do Poli 20-80 em solução .....	73
( $C = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ). ....	73
Figura 54: Espectros de absorção e excitação do Poli 20-80 em filme .....	73
Figura 55: Espectros de absorção do Poli 50-50 em solução com diferentes concentrações. ....	74
Figura 56: Espectros de Absorção do Poli 50-50 em solução e em filme. ....	75
Figura 57: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc.} = 400nm$ ) do Poli 50-50 em diferentes concentrações: (a) não normalizada e (b) normalizada. ....	76
Figura 58: Espectros de fluorescência em filme e em solução.....	77
( $\lambda_{exc.} = 340nm$ ) do Poli 50-50. ....	77
Figura 59: Espectros de absorção e excitação do Poli 50-50 em solução .....	78
( $C = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ). ....	78
Figura 60: Espectros de absorção e excitação do Poli 50-50 em filme. ....	78
Figura 61: Espectros de absorção em solução ( $C=10^{-5} \text{ mol/L}$ ) do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50. ....	79
Figura 62: Espectros de absorção em filme do Poli 10-90, Poli 20-80 e .....	80
Poli 50-50. ....	80
Figura 63: Espectros de fluorescência em solução ( $C = 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50. ( $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$ ): (a) não normalizada e (b) normalizada.....	81
Figura 64: Espectros de fluorescência do filme do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50. ( $\lambda_{exc} = 400 \text{ nm}$ ): (a) não normalizada e (b) normalizada.....	82
Figura 65: “gap” óptico em função da extensão da conjugação. ....	84
Figura 66: “gap” óptico em função da extensão da conjugação teórico. ....	84

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do DIAL.....	33
Tabela 2: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do DIAL.....	34
Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do DIAL.....	35
Tabela 4: Proporções molares entre reagentes da polimerização.....	38
Tabela 5: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 10-90.....	42
Tabela 6: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 10-90.....	43
Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 10-90.....	45
Tabela 8: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 20-80.....	48
Tabela 9: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 20-80.....	50
Tabela 10 : Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 20-80.....	51
Tabela 11: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 50-50.....	53
Tabela 12: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^1\text{H}$ do Poli 50-50.....	55
Tabela 13: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do Poli 50-50.....	56
Tabela 14: Integração dos H <i>cis</i> e <i>trans</i> dos polímeros sintetizados.....	58
Tabela 15: Correlações entre hidrogênios alifáticos e aromáticos entre os polímeros sintetizados e o LaPPS 08.....	61
Tabela 16: Comparação entre as $T_g$ dos polímeros sintetizados.....	61
Tabela 17: Massas molares e polidispersividade.....	62
Tabela 18: Gap Óptico.....	83

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\lambda$	Comprimento de onda
$\sigma, \pi$	Orbitais moleculares ligantes
$\sigma^*, \pi^*$	Orbitais moleculares antiligantes
$\sigma\text{-}\sigma^*, \pi\text{-}\pi^*$	Transições entre orbitais eletrônicos
$\nu$	Frequência de uma radiação eletromagnética
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Etanol
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio deuterado
$\text{CHCl}_3$	Clorofórmio
DIAL	1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano
DMF	Dimetilformamida
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
$E_g$	Energia de GAP óptico
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier
GAP	Lacuna energética entre Homo e o Lumo, banda proibida
GPC	Cromatografia de permeação em gel
$h$	Constante de Planck
HCl	Ácido clorídrico
HOMO	Orbital molecular de maior energia ocupado
I	Iodo molecular
IC	Conversão interna
ISC	Conversão intersistema
ITO	Óxido estanho e índio

IV	Infravermelho
LAPPS	Laboratório de Polímeros Paulo Scarpa
LEDs	Diodos emissores de luz
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
Mn	Massa molar numérica média
Mw	Massa molar ponderal média
nm	Nanômetro
OLED	Diodos orgânico emissor de luz
PA	Poliacetileno
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PF	Polifluorenos
PLEDs	Diodos poliméricos emissores de luz
PPP	Poli( <i>p</i> -fenileno)
PPV	Poli( <i>p</i> -fenileno-vinileno)
Ppy	Polipirrol
PT	Politiofenos
PV	Fenileno -vinileno
RMN <sup>13</sup> C	Ressonância magnética nuclear de carbono
RMN <sup>1</sup> H	Ressonância magnética nuclear de próton
RV	Relaxação vibrônica
S <sub>0</sub>	Estado singleto fundamental
S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> , ... S <sub>n</sub>	Estados singleto excitados
T <sub>1</sub>	Estado tripleto de menor energia
T <sub>2</sub> T <sub>3</sub> ... T <sub>n</sub>	Estados tripleto de maior energia
t-BuOK	ter-butóxido de potássio

TEREF	Tereftaldeído
TFF	Trifenilfosfônio
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
UV-Vis	Espectroscopia na região do ultravioleta e visível

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e a caracterização estrutural de três copolímeros eletroluminescentes contendo blocos conjugados e não conjugados dispostos alternadamente. Os materiais foram obtidos através de polimerização seguindo a rota de Wittig. O bloco conjugado tem uma estrutura molecular semelhante ao PPV – poli(fenileno–vinileno), e é o cromóforo responsável pelas propriedades de emissão de luz. O bloco não conjugado é formado por unidades metilênicas que tem a função de separar as unidades emissivas definindo o comprimento da conjugação e, ao mesmo tempo, conferindo solubilidade e boas propriedades de formação de filmes. Para minimizar o grau de ligações *cis*, que são formadoras de defeitos na cadeia conjugada, os grupos vinileno dos blocos conjugados foram isomerizados, aumentando a razão *trans-cis* nos polímeros. As propriedades emissoras dos copolímeros foram abordadas e discutidas em termos das correlações entre comprimento da conjugação e os mecanismos de emissão de fotoluminescência.

## ABSTRACT

This work presents the synthesis and structural characterization of three electroluminescent copolymers containing conjugated and non-conjugated alternating blocks. The materials were prepared via the Wittig polymerization route. The structure of the conjugated blocks is similar to PPV – poly(phenylene vinylene) which is the responsible chromophore for the band gap and the emissive properties. The non-conjugated blocks are formed by methylene units which act as spacers between each emissive unit, defining the conjugation length and at the same time providing solubility and good film forming properties. In order to minimize the *cis* links content, which bring about defects in the conjugated chain, the vinylene groups were isomerized, increasing the *trans/cis* ratio in the copolymers. The emissive properties of the copolymers were approached and discussed correlating the conjugation length with the photoluminescent mechanisms.



## 1. APRESENTAÇÃO

O crescente interesse em polímeros eletroluminescentes origina-se em aplicações tecnológicas de ponta, tais como mostradores (“displays”), usados de maneira generalizada em transmissão luminosa de imagens, como as telas de televisão, computadores, telefones celulares, painéis de controle, etc. [1, 2, 3, 4].

O uso de polímeros como camada emissora possibilita a fabricação de dispositivos com superfície plana de baixo custo, tendo em vista que requerem menor energia, processabilidade e facilidade de ajustar com precisão a emissão de cores. Outra vantagem é a formação de filmes finos e uniformes com o uso de técnicas convencionais, possibilitando a fabricação de mostradores de grande área, como apresentado na Figura 1(a) além da possibilidade de construção de mostradores flexíveis, Figura 1 (b) [5].



Figura 1: Exemplo de aplicações de polímeros emissores de luz em mostradores (a) rígido (b) flexível.

Desde a descoberta do primeiro polímero eletroluminescente, o poli(p-fenileno-vinileno) PPV em 1990, que emite luz verde-amarelado, um grande

investimento à nível mundial têm sido alocado neste campo. Hoje já é possível a obtenção de diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) com emissão em qualquer comprimento de onda do espectro eletromagnético do visível [6,7]. Os esforços em pesquisa atualmente visam melhorar a eficiência quântica, a luminância e a durabilidade dos LEDs.

Neste trabalho estamos interessados em verificar o efeito do aumento da conjugação nas propriedades fotofísicas dos copolímeros multiblocos, que consistem de blocos alternados conjugados e não conjugados que foram sintetizados através da reação de Wittig. Estes polímeros possuem blocos conjugados com uma estrutura molecular semelhante à do PPV e blocos não conjugados formados por oito unidades metilênicas.

Para caracterizar os polímeros foram utilizadas basicamente as técnicas de absorção no infravermelho (FTIR), ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono (RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$ ), análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia de permeação em gel (GPC), absorção óptica no UV-vis e foto-luminescência (PL).

Na revisão da literatura são apresentados os aspectos mais importantes para entendimento dos resultados obtidos, iniciando com a química dos polímeros eletroluminescentes, o fenômeno da fluorescência e da eletroluminescência, as reações de polimerizações mais utilizadas em especial a reação de Wittig e em seguida uma breve revisão a respeito da arquitetura dos PLEDs.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Polímeros são compostos de origem natural ou sintética com alta massa molar formados pela repetição de um grande número de unidades químicas. As substâncias que dão origem aos polímeros por reação química são chamadas monômeros [8, 9].

### 2.1. Polímeros Conjugados

Uma classe de polímero de especial interesse são os polímeros conjugados, visto que eles apresentam propriedades condutoras ou semicondutoras.

Nos polímeros conjugados a principal característica é a alternância das ligações simples e duplas entre os átomos de carbono adjacentes ao longo da cadeia. Alguns polímeros conjugados apresentam também anéis aromáticos em sua constituição, sendo chamados de polímeros conjugados aromáticos. Alguns exemplos estão ilustrados na Figura 2 [10].

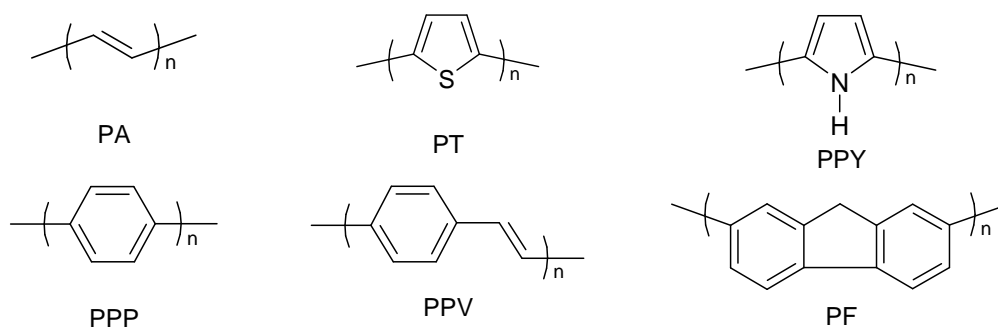


Figura 2: Exemplos de estruturas de polímeros conjugados. PA- poliacetileno, PT-politiofeno, PPy- polipirrol, PPP-poli-*p*-fenileno, PPV-polifenileno vinileno, PF-polifluoreno.

O comprimento de conjugação ou tamanho de um segmento conjugado “n” é definido como o número de repetições não interrompidas de ligações simples e duplas alternadas ao longo da cadeia polimérica. Este conceito tem uma enorme influência no estudo de moléculas e polímeros conjugados [2].

Um sistema polimérico é composto de cadeias conjugadas de diferentes comprimentos de conjugação. O comprimento efetivo de conjugação é um valor médio de uma distribuição aleatória de segmentos conjugados com diferentes tamanhos de conjugação [11,12]. Esta distribuição é determinada por “defeitos” químicos na cadeia principal como exemplo: impurezas, torções conformacionais da molécula conjugada (não planaridade), inclusão de segmentos saturados ou não conjugados, isômeros *cis*, etc...

Para se entender um sistema conjugado é necessário compreender primeiramente como o átomo de carbono comporta-se em ligações químicas. Em seu estado fundamental o átomo de carbono possui a configuração  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Os elétrons 1s localizam-se mais próximos ao núcleo e os elétrons 2s e 2p são mais externos e chamados “elétrons de valência”, os quais participam das ligações químicas. Em seu estado excitado, os elétrons de valência do átomo de carbono sofrem hibridização do tipo  $sp^3$ ,  $sp^2$  ou  $sp$ . A mais comum é a  $sp^3$  onde todos os elétrons de valência participam de ligações covalentes simples.

Na hibridização  $sp^2$  do carbono, Figura 3, somente dois dos três orbitais p interagem com o orbital 2s para formar orbitais híbridos,  $p_x$  e  $p_y$ . O orbital p remanescente,  $p_z$ , encontra-se numa direção perpendicular aos orbitais  $sp^2$ . Dois átomos de carbono formam uma ligação  $\sigma$  entre si, devido à sobreposição entre dois orbitais atômicos híbridos  $sp^2$  e os dois orbitais  $p_z$  também interagem entre si formando dois orbitais moleculares, ligações  $\pi$ .

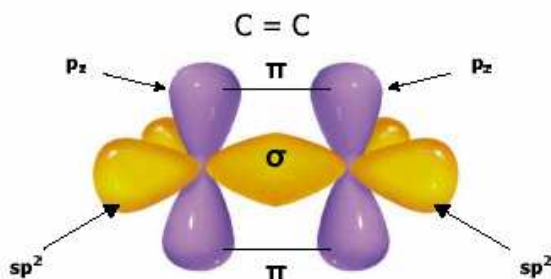


Figura 3: Representação dos orbitais moleculares  $\pi$  e  $\sigma$  formados entre dois átomos de carbono  $sp^2$  [13].

A superposição das funções de onda dos orbitais que participam de uma ligação resulta em um orbital ligante ou antiligante (\*) respectivamente. O orbital ligante no seu estado fundamental é ocupado por dois elétrons, enquanto o orbital antiligante permanece vazio [14].

Na Figura 4 [14] podemos observar que a diferença de energia entre os orbitais ( $\sigma$ ) ligante e o antiligante ( $\sigma^*$ ) é maior que a diferença de energia entre os orbitais ligante ( $\pi$ ) e antiligante ( $\pi^*$ ), indicando que as ligações  $\pi$  são mais fracas que as ligações  $\sigma$ .

A força da ligação é diretamente proporcional ao grau de superposição dos orbitais atômicos, isto é, quanto maior a superposição mais forte a ligação. Existem dois casos bem distintos, quando os orbitais se superpõem e interferem entre si construtivamente ou, se superpõem e interferem entre si destrutivamente. No primeiro caso, a combinação linear dos orbitais acarreta numa diminuição da energia com a aproximação dos núcleos, pois há um acúmulo da densidade eletrônica entre os núcleos e o elétron interage muito com ambos os núcleos, fazendo com que a energia da molécula seja mais baixa que a energia dos átomos separados, ocorrendo à formação de um

orbital ligante. No segundo caso, a combinação linear acarreta num aumento da energia, ou seja, uma diminuição da densidade eletrônica entre os núcleos contribuindo para uma redução na coesão dos núcleos, ocorrendo a formação de um orbital molecular antiligante.

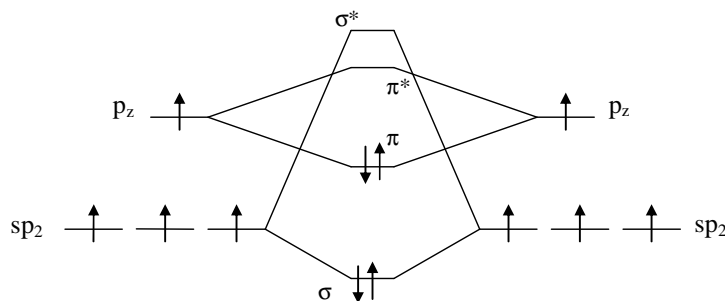


Figura 4: Diagrama de energia de orbitais moleculares em uma ligação dupla entre carbonos.

Em uma cadeia polimérica conjugada “infinita”, a interação entre os orbitais irá fazer com que o elétron fique totalmente deslocalizado na cadeia, ou seja, o elétron pode estar em qualquer ponto da cadeia. Assim, aparecerá uma distribuição contínua de estados, o que irá produzir um diagrama de bandas contínuas, como mostra a Figura 5 [15]. A interação entre orbitais ligantes ocupados será chamada de banda de valência e a interação entre orbitais antiligantes desocupados será chamada de banda de condução.

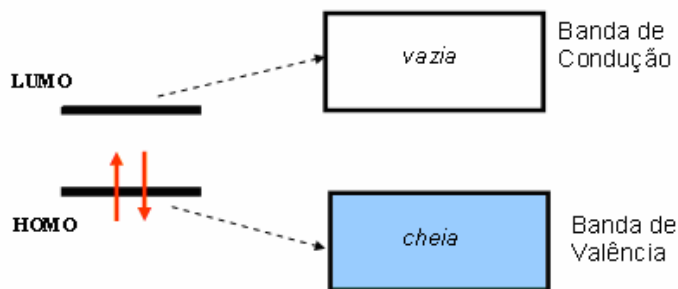


Figura 5: Representação esquemática da interação entre os orbitais ligantes ocupados e orbitais antiligantes desocupados.

A diferença em energia entre os valores da banda HOMO e a banda LUMO irá fornecer o valor de energia da banda proibida do material “*gap*”. Quando o tamanho da lacuna é superior a 4 eV, o material é considerado um isolante, menor que 4 eV é considerado semicondutor e, quando existe a sobreposição das duas bandas, isto é, não havendo clara distinção entre a banda de valência e a banda de condução, tem-se um material condutor. A representação esquemática da lacuna energética para materiais isolantes, condutores e semicondutores esta demonstrada na Figura 6

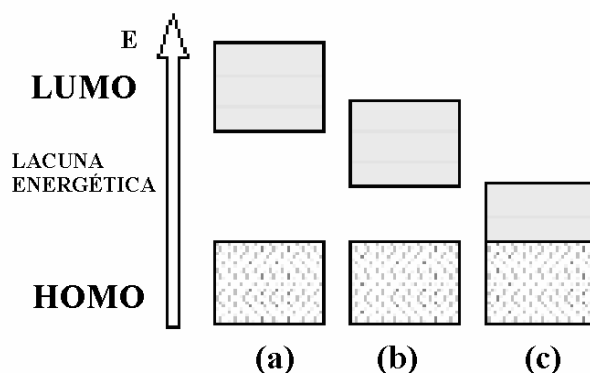


Figura 6: Representação esquemática da natureza elétrica dos materiais

a) isolante; b) semicondutor e c) condutor [16].

Para semicondutores poliméricos a lacuna energética está entre 1,4 e 3,3 eV, o que corresponde aos comprimentos de onda da luz entre 890 e 370 nm, respectivamente. Assim, a cor emitida por estruturas moleculares emissoras de luz visível é controlada pelo valor da banda proibida, a qual é característica da estrutura química do polímero utilizado [16,17].

## **2.2. Polímeros Conjugados Eletroluminescentes**

Os primeiros trabalhos sobre condução eletrônica em polímeros datam de 1970, sendo que a eletroluminescência em polímeros foi relatada pela primeira vez em 1989, quando um dispositivo construído com um filme fino do polímero conjugado poli(p-fenilvinilideno) (PPV), com a aplicação de uma baixa tensão, emitiu luz. O uso de polímeros conjugados com um sistema de elétrons  $\pi$  deslocalizados em dispositivos optoeletrônicos tem crescido desde então [2, 18].

O requisito estrutural básico para que um polímero apresente propriedades eletroluminescentes é a presença de cromóforos (sítio responsável pela absorção constituído por grupos que contêm ligação  $\pi$ ), na cadeia principal e/ou fazendo parte das cadeias [2, 19, 20].

Outro requisito primordial para haver eletroluminescência é a fotoluminescência, uma vez que comprova a existência de elétrons  $\pi$  que transicionam entre os orbitais HOMO e LUMO.

Pelo seu mecanismo particular de excitação dos elétrons  $\pi$ , a eletroluminescência exige que: o material seja passível de injeção de elétrons e buracos, que tenha um equilíbrio no transporte de cargas injetadas e que permita o processo de formação e decaimento dos éxcitons formados pela combinação de cargas positivas e negativas [2].

### **2. 2.1. Polímeros eletroluminescentes com conjugação confinada**

Podem ser encontrados dois tipos distintos de polímeros eletroluminescentes: aqueles onde a conjugação encontra-se totalmente



estendida ao longo da cadeia principal e aqueles onde a conjugação encontra-se confinada em segmentos na cadeia principal ou em cadeia lateral, como apresentado na Figura 7 [2, 19, 20].

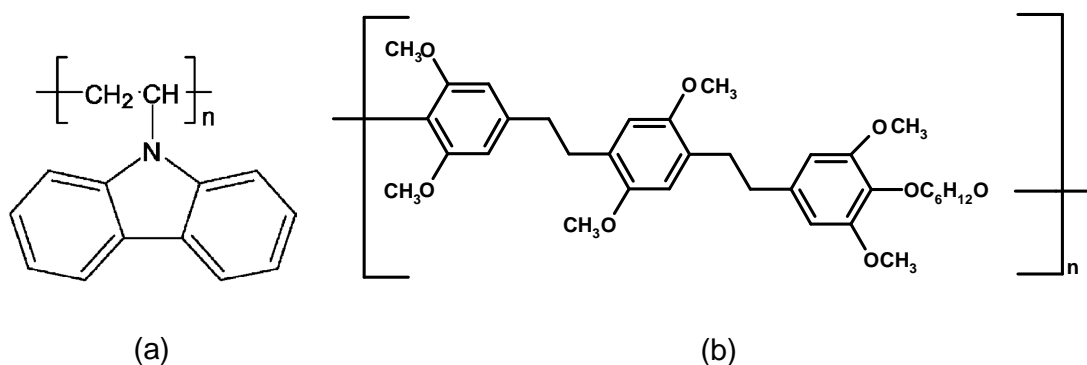


Figura 7: Exemplos de polímeros eletroluminescentes com conjugação confinada. a) polivinilcarbazol, o cromóforo encontra-se pendente a cadeia principal e b) polímero tipo PPV onde os cromóforos encontram-se separados pelos grupamentos octametileno.

O confinamento da conjugação em um comprimento de cadeia bem definido é uma estratégia utilizada para sanar problemas encontrados em cadeias totalmente conjugadas, pois estas apresentam cromóforos com diferentes “gaps” de energia devido à conjugação ser distribuída estatisticamente. Esta distribuição do comprimento da conjugação se deve aos defeitos não controláveis nas cadeias poliméricas, já citadas anteriormente [2].

Copolímeros com unidades emissoras bem definidas intercaladas com blocos não emissores tem demonstrado que a cor emitida não é afetada pelo comprimento do espaçador, porém a eficiência na eletroluminescência do dispositivo de camada simples fabricada com este polímero foi uma função do

comprimento do bloco não conjugado. Copolímeros com espaçadores maiores apresentaram dispositivos altamente eficientes [2, 21].

Como a maioria dos materiais altamente conjugados, os polímeros eletroluminescentes apresentam pouca solubilidade em solventes orgânicos. Mudanças estruturais têm sido feitas para suprir esta dificuldade, uma das quais foi a inserção de grupos alifáticos na cadeia principal [2, 22, 23].

A solubilidade é um fator muitas vezes limitante na aplicação de polímeros conjugados, devido à rigidez das cadeias totalmente conjugadas. As interações intermoleculares tornam-se muito intensas e as forças coesivas não são passíveis de serem ultrapassadas por efeitos solvatantes. Este problema tem sido contornado de varias formas sendo as mais relevantes: a inserção de grupamentos laterais relativamente volumosos que aumentam o volume livre intercadeias, inserção de espaçadores alifáticos inativos, interrupção na conjugação por efeitos estéricos ou estruturais [2, 24].

Copolímeros conjugados não conjugados são solúveis, homogêneos em termos de comprimento de conjugação e podem, em princípio, ser desenhados para emitir em alguma região específica do espectro visível.

Ao mesmo tempo em que o confinamento da conjugação tem demonstrado ser um caminho eficiente de deslocamento para a região azul do espectro, pode permitir a formação dos transportadores de carga, mas não a difusão destes ao longo da cadeia, limitando assim o transporte dos sítios extinguíveis ("quenching sites"). Esta localização eletrônica, ou seja, pequeno comprimento da conjugação resulta em grande lacuna energética na transição  $\pi-\pi^*$  [2].

### 2.2.2. PPV

A primeira estrutura polimérica eletroluminescente foi o PPV (1989), luz emitindo na região do verde amarelado que foi preparado através de reação específica aplicada a um precursor polimérico solúvel, devido a sua insolubilidade [6].

A rota precursora envolve a preparação de um polímero intermediário, solúvel, que é depositado em um substrato apropriado e depois de tratamento térmico é convertido no produto final [2, 6].

Uma das mais importantes rotas precursoras para o PPV foi desenvolvida por Wessling em 1960, Figura 8. Nesta síntese o  $\alpha,\alpha'$ -dicloro-p-xileno reage com tetra-hidrotiofeno, formando um precursor solúvel em água que, por tratamento com base, resulta no polímero, cuja pirólise conduz ao PPV na forma de filme que pode ser manipulado e utilizado.

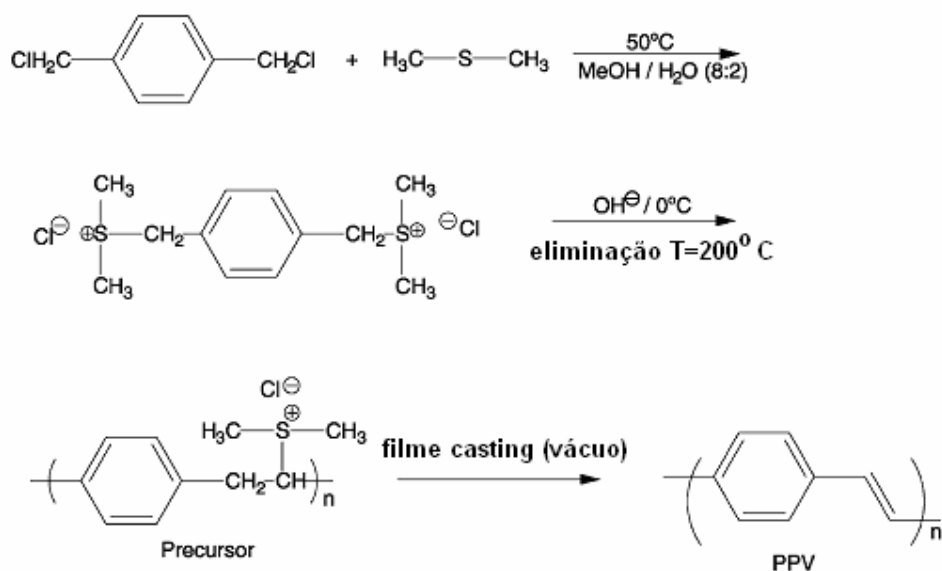


Figura 8: Rota de Wessling para a formação do polifenilenovinileno (PPV) [2].

A rota de Wessling produz o polímero rapidamente e de forma bastante econômica. Entretanto, existem alguns problemas como o odor do composto sulfurado, assim como sua toxicidade, a geração de HCl durante o tratamento térmico e a instabilidade do polieletrólito, além de produzir um polímero insolúvel.

Uma forma direta de se obter o PPV é através da reação de Wittig, a qual envolve a reação de um sal de bisfosfônio com um bisaldeído, porém somente oligomêros se formam, maiores graus de polimerização precipitam no meio reacional.

A derivação do PPV com longas cadeias de alquila ou de alcóxi foi à primeira tentativa de obter um polímero eletroluminescente solúvel. A solubilidade por derivação do PPV deve-se à diminuição da interação intercadeias a qual não deve, em princípio, mudar a rigidez da cadeia principal [2, 25].

Um dos primeiros derivados solúveis do PPV foi preparado pelo Grupo de Santa Bárbara na Califórnia que foi o poli(1-metoxi-4-(2-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno (MEH-PPV), Figura 9, o qual emite luz na cor vermelho alaranjado.

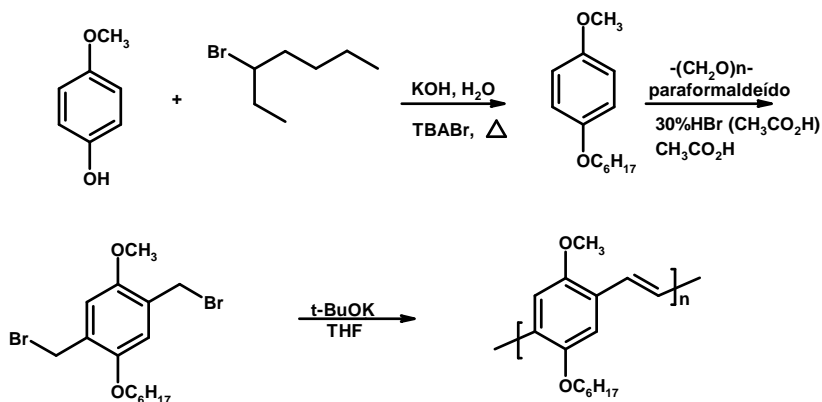


Figura 9: Síntese do poli(1-metoxi-4-(2-etilhexiloxi)-p-fenilenovinileno – MEH-PPV

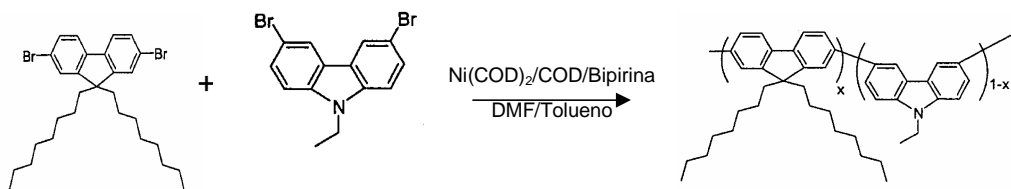
A introdução de substituintes na molécula do PPV leva a uma variação de polímeros eletroluminescentes, emitindo em varias regiões do espectro visível, de acordo com a sua estrutura química [2].

### 2.2.3. Síntese de Polímeros Eletroluminescentes

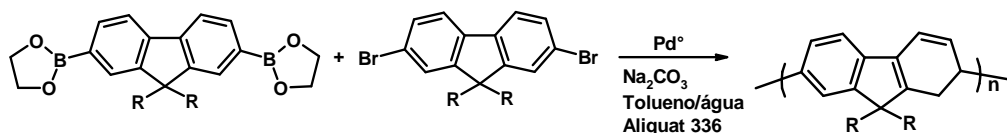
As reações de polimerização utilizadas na síntese de polímeros eletroluminescentes solúveis em solventes orgânicos comuns podem ser agrupadas segundo o tipo de acoplamento gerado, sendo estes: polimerizações que acoplam os carbonos aromáticos mediante ligações simples (Suzuki e Yamamoto) e polimerizações que originam uma unidade vinileno entre os carbonos aromáticos (Wittig, Gilch e Knoevenagel). Estas reações podem formar homopolímeros e copolímeros (estatísticos ou alternados).

A Figura 10 ilustra os tipos de polimerizações citados bem como fornecem exemplos da arquitetura desses materiais.

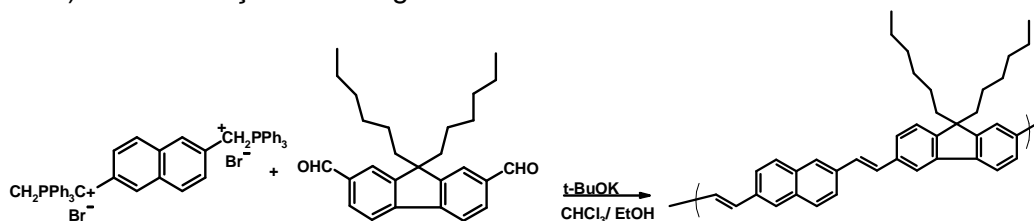
a) Acoplamento Yamamoto:



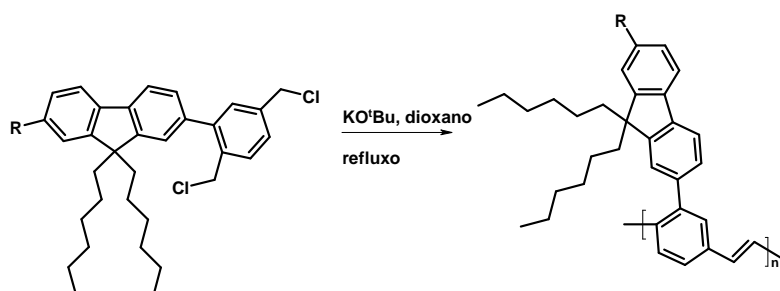
b) Acoplamento Suzuki:



c) Condensação de Wittig:



d) Condensação de Gilch:



e) Condensação de Knoevenagel:

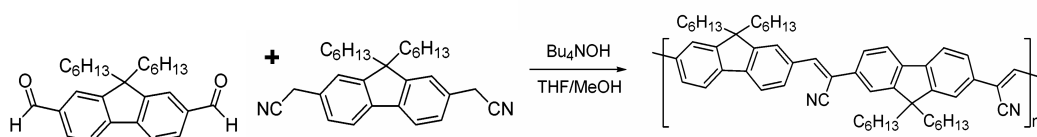


Figura 10: exemplos ilustrativos das reações de polimerização mais utilizadas na síntese de polímeros conjugados [26-30].

- Reação de Wittig

A reação de Wittig foi um dos primeiros métodos utilizados para o acoplamento carbono-carbono por meio de duplas ligações. É baseada na reação de aldeídos ou cetonas com ilidas de fósforo.

A primeira tentativa de obtenção de um polímero via reação de Wittig data de 1960 para obtenção do PPV [31]. Porém, pelo fato dos monômeros não possuírem grupamentos alifáticos inseridos ao longo da cadeia ou

ramificações, que conferem solubilidade ao polímero, foi obtido apenas um oligômero PPV com não mais que 9 a 11 unidades repetitivas (meros).

Em 1993, a reação de Wittig foi utilizada por Frank Karasz [32] como alternativa para a síntese de um polímero eletroluminescente, solúvel do tipo conjugado-não conjugado.

O tipo de encadeamento produzido na polimerização de Wittig é particularmente interessante uma vez que a unidade vinileno entre as fenilas afasta os hidrogênios evitando uma torção e com a conseqüente diminuição da conjugação na cadeia polimérica. Isto faz com que estes materiais possam facilmente atingir emissões de luminescência nas regiões de menor energia do espectro as quais correspondem às cores verde, amarela e vermelha, visto que menores comprimentos de conjugação emitem em maiores frequências.

A rota de Wittig, assim como outras rotas de condensação, não forma polímeros de altas massas molares porque depois que um certo grau de polimerização alcançado estes polímeros tornam-se insolúveis.

Embora a reação de Wittig tenha surgido como uma solução para o problema do controle da dupla ligação, pois até então não existia um método de síntese de olefinas que fornecesse a formação de duplas ligações em posições predeterminadas, ela não é estereoseletiva, ou seja, não existe controle da configuração *cis-trans* da dupla ligação e a distribuição *cis-trans* geralmente apresenta relações muito próximas [2].

Materiais isomerizados e não isomerizados apresentem espectros de absorção e emissão bastante similares. A configuração *trans* tem sido preferida em detrimento da configuração *cis* por apresentar maior intensidade de

emissão, rendimento quântico superior de fluorescência em solução e melhor intensidade de emissão versus voltagem [33, 34].

Derivados de PPV que contêm ligações olefínicas *cis* podem ser isomerizados para a forma *trans* por refluxo em tolueno na presença de uma quantidade catalítica de iodo. No entanto, esse procedimento aplicado para uma mistura *cis-trans* não leva a conversão completa, ou seja, não é possível isolar a forma *cis* ou *trans* pura desses polímeros [35].

### 2.3. Processos Fotofísicos

Os compostos aromáticos possuem elétrons pertencentes à ligação  $\pi$ , os quais ocupam orbitais moleculares deslocalizados. É a transição desses elétrons de um orbital para outro que produz os fenômenos de absorção e de fluorescência. Embora os elétrons  $\pi$  contribuam para a ligação química eles não são prioritariamente usados para manter a estrutura molecular unida [36].

A excitação de um elétron da Banda de Valência para a Banda de Condução produz no sistema um estado excitado. O elétron excitado deixa uma vacância ou buraco, um centro carregado positivamente, na banda de valência. Ambos os elétron e buraco podem se mover livremente ou mesmo de um modo que exista uma interação do tipo Coulomb entre eles. São estes últimos os estados excitônicos. A recombinação destes portadores de carga pode resultar na luminescência.

Estados eletrônicos excitados têm um tempo de vida curto. Em geral, vários processos radiativos e não radiativos competitivos entre si são responsáveis pela dissipação da energia adquirida durante a excitação,



representados na Figura 11 através de um diagrama chamado de Diagrama de Jablonski.

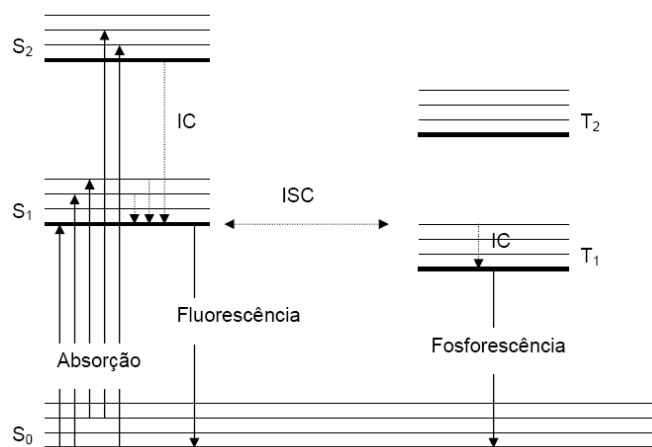


Figura 11: Diagrama de Jablonsky.

O estado fundamental é um estado singlete denominado estado  $S_0$  onde os elétrons em seus orbitais moleculares estão emparelhados, com momentos angulares “spins” opostos. Para os polímeros conjugados, a absorção da luz pela molécula resulta na promoção do elétron de um orbital molecular de mais baixa energia ocupado (HOMO) para um orbital de mais alta energia. Neste processo não ocorre mudança no estado de spin e o estado excitado resultante também é um estado singlete (mesma multiplicidade do anterior), designado por  $S_1, S_2, S_3, \dots, S_n$ .

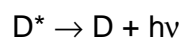
O estado excitado triplete ( $T_1$ ), de menor energia, é formado principalmente por transições não radiativas a partir do menor estado excitado singlete ( $S_1$ ), desemparelhando o elétron. A formação dos tripletes de maior energia ( $T_2, T_3, \dots, T_n$ ) se dá pela absorção de um fóton pelo elétron que estava no estado triplete de menor energia ( $T_1$ ) [37].

Os estados tripletes são mais estáveis e por isso possui configurações eletrônicas de mais baixa energia por haver uma repulsão eletrônica menor [36].

### 2.3.1. Processos Radiativos

O processo radiativo que ocorre a partir do decaimento do elétron, de mesma multiplicidade de spin, do estado singleto  $S_1$  para o  $S_0$ , ou seja, elétrons do estado singleto excitado que decaem para o estado fundamental é denominado fluorescência, ocorre rapidamente numa escala menor que  $10^{-9}$  s. Outro processo radiativo que ocorre é a fosforescência que ocorre a partir do decaimento do elétron do estado triplete ( $T_1$ ) para o singleto ( $S_0$ ), ocorre com o decaimento entre estados de diferente multiplicidade de spin, ou seja, quanto o elétron decai do estado triplete para o singleto fundamental. É um processo mais lento da ordem de 1s, com menor eficiência e emitindo em comprimentos de ondas maiores que a fluorescência.

Uma transferência radiativa pode ocorrer envolvendo a reabsorção de energia por uma outra molécula, este processo pode ser representado da seguinte maneira:



Onde:  $D^*$  é a molécula doadora excitada e  $A$  é molécula aceitadora no estado fundamental.

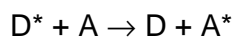
### 2.3.2. Processos Não Radiativos

Um dos processos não radiativos, extremamente rápido, atua na relaxação energética dos portadores fotoexcitados, através da relaxação vibracional (RV). Este processo é denominado de conversão interna (IC), produzindo um estado de mais baixa energia, porém de mesma multiplicidade “spin”.

O segundo processo não radiativo é o cruzamento intersistemas (ISC) formado através do decaimento do elétron do estado singlete ( $S_1$ ) para o tripleto ( $T_1$ ) por perda de energia vibracional.

A transferência de energia (Fôster) é outra forma de dissipação de energia não radiativa, podendo ocorrer entre moléculas diferentes (transferência intermolecular de energia) ou entre partes diferentes de uma mesma molécula (transferência intramolecular de energia).

A migração de energia é definida como a doação da energia de uma molécula ou grupamento (cromóforo) doador excitado ( $D^*$ ) para outra molécula ou grupamento aceitador no estado fundamental (A). Este processo pode ser representado da seguinte forma:



O mecanismo de transferência Fôster se origina da interação dipolo-dipolo entre doador e aceitador [11]. Nos materiais poliméricos a direção de propagação da energia de excitação tende para moléculas com comprimento de conjugação maiores (menor energia de “gap”). A probabilidade do processo de transferência ocorrer é ditada pela distância entre doador e receptor, a orientação relativa do doador e do receptor, as propriedades espectroscópicas do doador e do receptor, as propriedades ópticas do meio, entre outros fatores.

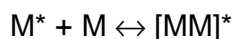
### 2.3.3. Formação de Agregados

A fluorescência pode ser originada a partir de processos uni ou bimoleculares. No caso de processos unimoleculares, tem-se o decaimento radiativo característico da molécula isolada.

Um dos processos bimoleculares comuns consiste no decaimento de espécies emissoras agregadas, formadas no estado fundamental ou no estado excitado (excímeros e exciplexes). Os agregados no estado excitado não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção, mas são observados no espectro de emissão de fluorescência [38].

A formação de agregados no estado fundamental, os quais são espécies associadas, pode ocorrer dependendo da concentração. Neste caso, tanto o espectro de absorção quanto o espectro de fluorescência são alterados, sendo o de fluorescência deslocado para regiões de comprimento de onda maiores.

Excímeros são dímeros no estado excitado ( $[MM]^*$ ), formados pela interação de uma molécula excitada ( $M^*$ ) com uma molécula idêntica, não excitada ( $M$ ). Pode-se representar da seguinte maneira:



A formação do excímero é dependente da estrutura polimérica, sendo um fenômeno comum em polímeros e copolímeros que contém grupos aromáticos em sua estrutura.

Os exciplexes ( $[DR]^*$ ) são formados pela interação entre uma molécula excitada ( $D^*$ ), doadora ou receptora de elétrons, com uma molécula diferente não excitada ( $R$ ), receptora ou doadora de elétrons. Pode ser representada da seguinte maneira:



Os decaimentos radiativos ou não radiativos de excímeros e agregados podem seguir o mesmo caminho, mas são originados por mecanismos diferentes como mostrado na Figura 12 [39].

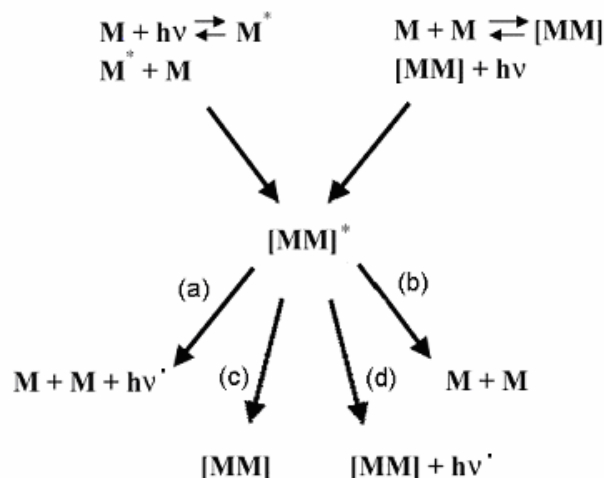


Figura 12: Possibilidades de decaimento radiativo e não radiativo de um excímero ou agregado.

As trajetórias (c) e (d) indicadas na Figura 12 são exclusivas para agregados formados no estado fundamental, pois os excímeros sempre se dissociam [40].

## 2.4. Dispositivos emissores de luz

Dentre os dispositivos orgânicos, os de maior destaque são os diodos emissores de luz orgânicos (OLED, organic light emitting diodes). [2, 6]. Os dispositivos cuja camada emissora é constituída por um polímero eletroluminescente são caracterizados pela sigla PLED. O grande interesse nestes dispositivos deve-se a uma variedade de propriedades, entre elas a facilidade de processamento dos polímeros e também por sua aplicação na

fabricação de displays de grandes áreas (telas planas) com baixo custo e baixo consumo de energia [2, 5, 41].

Estes dispositivos são constituídos por um sanduíche de um ou mais filmes orgânicos entre dois eletrodos, conforme ilustrado abaixo:

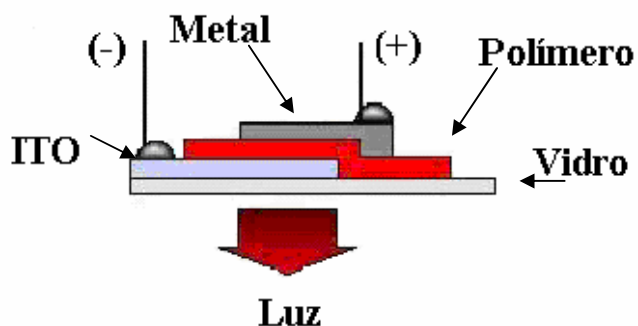


Figura 13: Estrutura básica de um dispositivo emissor de luz [42].

A escolha dos eletrodos é um fator importante no desempenho e no funcionamento dos PLEDs, pois eles controlam diretamente a injeção dos elétrons e dos buracos no interior do polímero [43, 44].

O cátodo é constituído de um filme de alumínio, cálcio, magnésio ou manganês que é depositado por sublimação à vácuo sobre o polímero. Deve possuir baixo valor de função trabalho, isto é, a quantidade de energia requerida por um elétron para escapar do interior do material metálico seja pequena [2, 5, 6, 16]. O ânodo, por outro lado, deve possuir alto valor da função trabalho, justamente para facilitar a injeção de buracos. A liga metálica de óxido de estanho e índio (ITO) é o material mais utilizado como ânodo na preparação dos PLEDs por ser transparente, possuir baixa resistência superficial e ter função trabalho próxima a energia do nível HOMO dos polímeros da família do PPV. Quando depositado sobre um substrato

igualmente transparente, que pode ser vidro comum resulta em um PLED rígido, e quando depositado sobre um filme de PET, resulta em um PLED flexível [2, 16, 38, 45, 46].

Os filmes poliméricos podem ser preparados por processos de deposição rotacional (“spin-coating”), automontagem (“self-assembling”) ou por vazamento de solução (“casting”). A emissão de luz compreende cores em todo o espectro visível, devido à variedade de polímeros eletroluminescentes existente. A luz emitida dos PLEDs depende do valor da banda energética (lacuna energética) ou transição  $\pi$ - $\pi^*$  dos polímeros utilizados [2, 16, 47].

O processo de operação de um PLED é descrito por três etapas: injeção, transporte e recombinação de cargas. O dispositivo funciona mediante a aplicação de um campo elétrico, ou uma diferença de potencial. O cátodo injeta elétrons na banda de condução do polímero (orbitais  $\pi^*$ ), correspondente ao LUMO, e o ânodo, por sua vez, tem a função de injetar buracos (ou vacâncias) na banda de valência (orbitais  $\pi$ ), que corresponde ao HOMO do polímero, Figura 14.

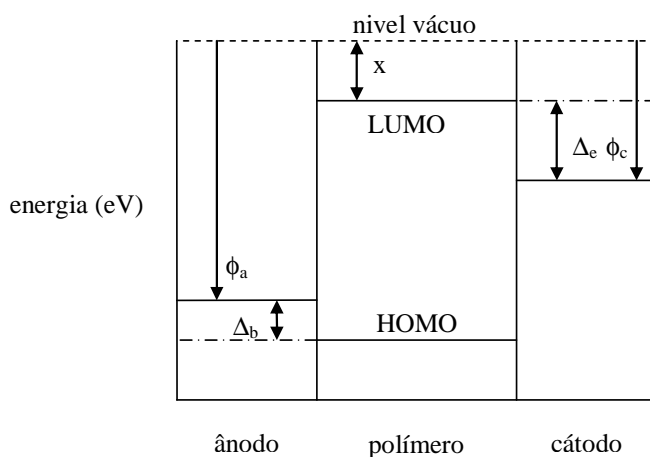


Figura 14: Esquema ilustrativo das estruturas de bandas dos componentes do dispositivo [27].

Onde:  $\Delta_b$  é a barreira energética para injeção de buracos,  $\Delta_e$  é a barreira energética para injeção de elétrons,  $\phi_c$  é a função trabalho do cátodo,  $\phi_a$  é a função trabalho do ânodo e  $x$  é afinidade eletrônica.

As cargas injetadas migram de um eletrodo ao outro na camada polimérica e, quando elétrons e buracos se encontram ocorre a formação de uma espécie neutra denominada éxciton, emite luz ao relaxar do estado excitado para o fundamental [2, 48, 46].

O confinamento dos éxcitons irá promover alta eficiência luminescente quando comparado com estruturas similares de conjugação contínua. Tem se demonstrado que a interrupção aleatória da conjugação por grupos saturados no PPV aumenta a eficiência do dispositivo em até 30 vezes em relação ao correspondente dispositivo de PPV totalmente conjugado [2, 49, 50]. A eficiência quântica desses dispositivos depende fundamentalmente, da taxa de recombinação e do decaimento radiativo dos éxcitons [43].

Para se obter um dispositivo com alta eficiência eletroluminescente é necessário ter um bom balanço de injeção e mobilidade de elétrons e buracos, de modo que não haja excesso de cargas positivas ou negativas trafegando pelo dispositivo. Este desbalanceamento pode levar a uma extinção da luminescência.



### **3. OBJETIVOS**

Sintetizar e caracterizar três copolímeros emissores de luz contendo unidades fenileno-vinileno e espaçadores alifáticos, na cadeia principal, em diferentes proporções, de modo a obter variação na extensão da conjugação. Verificar o efeito do comprimento na conjugação nas propriedades fotofísicas e elétricas.

## **4. EXPERIMENTAL**

### **4.1. Materiais e Métodos**

#### **4.1.1. Reagentes e Solventes**

Reagentes: 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (seringaldeído) (Aldrich, 98%), 1-8-dibromooctano (Aldrich, 98%), carbonato de potássio anidro (Vetec P.A.), tereftaldicarboxaldeído (Acros, 98%), p-xilenobis(brometo de trifenilfosfônio) (Acros, 96%), t-butóxido de potássio (Acros, 98%), sulfato de magnésio (Acros, 97%), ácido clorídrico (Vetec P.A.), e Iodo (Reagen P.A/ACS – ressublimado) foram utilizados conforme recebidos, bem como gel TLC grau standart contendo indicador fluorescente (Aldrich).

Solventes utilizados conforme recebidos: clorofórmio-d (Aldrich, 99,9% D) com tetrametilsilano (TMS), metanol (Vetec P.A.), tolueno (Maia P.A.).

Solventes tratados conforme literatura [53]: etanol (Vetec P.A.), clorofórmio (Vetec, 99%), dimetilformamida (Vetec P.A.).

#### **4.1.2. Equipamentos**

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro Biorad FTS 3500 GX com leitura na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , no modo transmitância, através de pastilhas de KBr.(DQ/UFPR).

Os espectros de ressonância magnética nuclear, RMN, foram realizados nos equipamentos Brücker AC 200 MHz e também no Brücker ARX 400 MHz, com TMS como padrão interno. (DQ/UFPR).

As análises térmicas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitas no equipamento Netzsch modelo 204 F1 com varredura 10°C/min em atmosfera de nitrogênio. (LACTEC/ PR).

A análise termogravimétrica, TGA, foi obtida no equipamento Netzsch TG209 cell com varreduras de 10°C/min em atmosfera inerte. (LACTEC/ PR).

Os espectros de absorção UV-Vis foram obtidos no Espectrômetro Shimadzu modelo NIR 3101, em comprimentos de onda na faixa de 250 a 750 nm.(DQ/UFPR).

Os espectros de emissão fluorescência e de excitação foram feitas em um espectrofotômetro Hitachi modelo F4500, em comprimentos de onda na faixa do visível (390 a 780 nm). (DQ/UFPR).

As massas molares dos polímeros foram determinadas em um cromatógrafo de permeação em gel (GPC) – Agilent 1100 com detector de refração e colunas, PL gel mixed C e B em série a 35°C, fluxo de THF e poliestireno como padrão. (Inst. Química/USP-SC).

#### **4.2. Procedimento de Síntese do Monômero**

- Síntese do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano - DIAL

Uma solução de 4,00 g (0,022 mol) de 3,5-dimetoxi-4-hidroxibenzaldeído (seringaldeído) e 2,99 g (0,011 mol) de 1,8-dibromooctano em 150 mL de dimetilformamida (DMF) foi agitada e

aquecida a 60°C. Em seguida 3,31 g (0,024mol) de carbonato de potássio anidro ( $K_2CO_3$ ), foram adicionados lentamente. Após a adição, a solução permaneceu sob agitação e refluxo por 24 horas. A mistura foi, então, resfriada a temperatura ambiente e vertida lentamente, sob agitação, em dois litros de água destilada. Após 2 horas o precipitado foi separado, filtrado, seco a temperatura ambiente e, então, recristalizado em etanol. O material recristalizado foi lavado com etanol gelado e água. A secagem foi feita em estufa a vácuo por 72 horas à 40° C, obtendo um sólido brando [32].

#### 4.3. Procedimentos de Síntese dos Polímeros

- Síntese do Poli (1,8 - octanodioxi - 2,6 - dimetoxi - 1,4 - fenileno - 1,2- etinileno) - Poli 10-90

Em um balão de três bocas foram colocados 1,00 g (2,10 mmol) do DIAL, 0,0312 g (0,23 mmol) de tereftaldicarboxaldeído, 1,840 g (2,33 mmol) de p-xilenobis(brometo de trifenilfosfônio) e uma mistura de etanol/clorofórmio (3:1), até completa solubilização. Esta solução foi mantida sob agitação e atmosfera de nitrogênio. Em seguida, a temperatura ambiente, foi lentamente adicionada uma solução de 1,315 g (0,0116 mol) de t-butóxido de potássio em 20 mL de etanol anidro, recém preparada. A mistura foi mantida nestas condições por 24 horas e, então, foram adicionados 5 (cinco) mL de uma solução de ácido clorídrico 2% (m/v). A fase orgânica foi lavada com água destilada e extraída com clorofórmio, rotoevaporada e então vertida gota-a-gota a 500 mL de etanol/água (3:1) sob agitação constante pra remover subprodutos da reação e oligômeros. O precipitado amarelo foi filtrado e dissolvido em 10 mL de clorofórmio e

novamente precipitado em 500 mL de etanol/água (3:1). O polímero foi então coletado por filtração e seco sob vácuo por 48 horas [52].

- Síntese do Poli(1,8 – octanodioxi - 2,6 – dimetoxi - 1,4 – fenileno - 1,2-etinileno) - Poli 20-80

Síntese semelhante a anterior, alterando-se apenas as quantidades indicadas; 1 g (2,10 mmol) do DIAL, 0,0703 g (0,525 mmol) do tereftaldicarboxaldeído, 2,069 g (2,625 mmol) de p-xilenobis (brometo de trifenilfosfônio), 1,4792 g (0,0131 mol) de t-butóxido de potássio.

- Síntese do Poli(1,8 – octanodioxi - 2,6 – dimetoxi - 1,4 – fenileno - 1,2-etinileno) - Poli 50-50

Síntese semelhante a do Poli 20-80, alterando-se apenas as quantidades indicadas: 1 g (2,10 mmol) do DIAL, 0,284 g (2,10 mmol) tereftaldeído, 3,312 g (4,2 mmol) p-xilenobis (brometo de trifenilfosfônio), 2,367 g (0,021 mol) de t-butóxido de potássio.

- Isomerização dos Polímeros

Uma solução de 0,65 g do polímero e 1,3 mg de iodo em 50mL de tolueno foi mantida sob refluxo, agitação magnética, atmosfera de nitrogênio e ausência de luz durante aproximadamente 4 horas. O tolueno foi removido através do rotaevaporador e o produto foi dissolvido em clorofórmio. Uma solução de 10 mL de tiosulfato de sódio (5%) foi adicionada e a fase orgânica foi lavada com água destilada e extraída. O produto foi rotoevaporado e vertido lentamente em 200 mL de etanol/água (3:1) para

purificação por precipitação. O precipitado amarelo foi filtrado e seco sob vácuo por 72 horas [1, 34].

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Síntese e Caracterização Estrutural

#### 5.1.1. Síntese do 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxifenoxi)octano – DIAL

A síntese de ésteres pela alquilação de alcóxidos com haletos de alquila é conhecida como síntese de Williamson [53]. Esta síntese é normalmente feita aquecendo-se o fenol e o haleto em presença de uma base fraca, como o carbonato de potássio. Podendo ser observada na Figura 15.

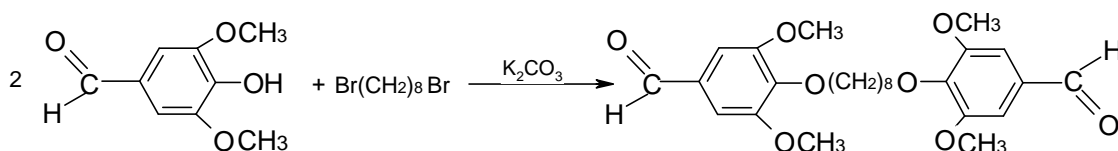


Figura 15: Esquema de síntese do DIAL.

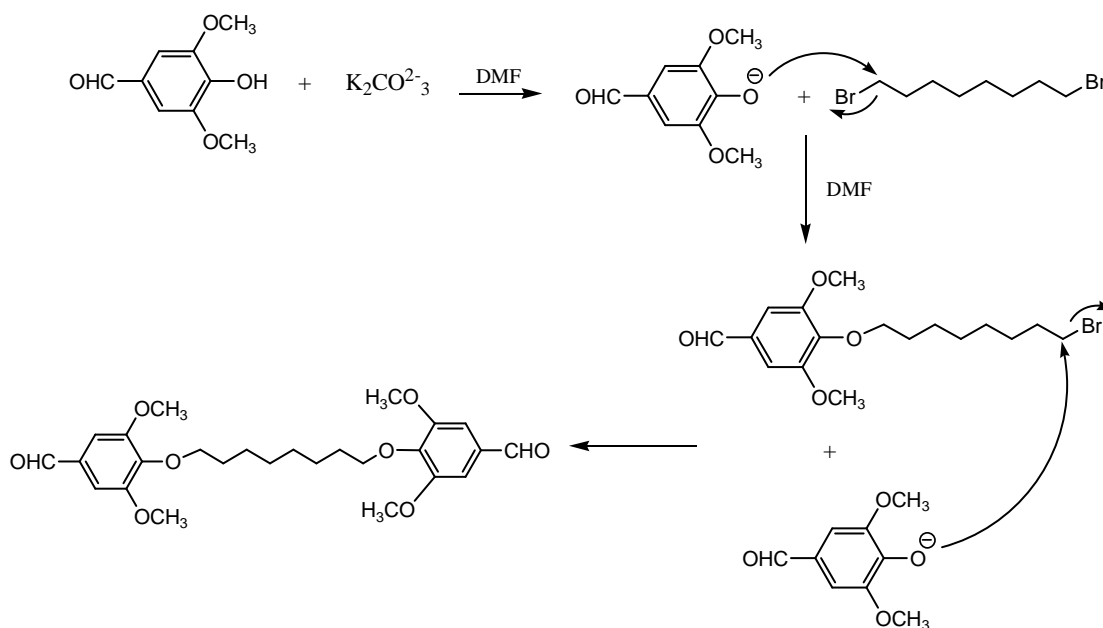


Figura 16: Mecanismo de reação do DIAL.

A síntese do DIAL é uma reação de substituição nucleofílica; seu mecanismo está representado na Figura 16. Pode-se observar que há formação de ácido bromídrico durante a reação, o qual, à medida que é formado é neutralizado pelo carbonato de potássio. Nesta reação o rendimento obtido foi de 78,30%.

A primeira análise feita para verificar a obtenção do produto foi o infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). O espectro no IV, mostrado na Figura 17 apresentou uma banda em  $1693\text{ cm}^{-1}$  característico da deformação axial de C=O de aldeído e uma banda em  $2720\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento C-H desta função, de acordo com tabela da literatura [54], indicando a formação do dialdeído desejado.

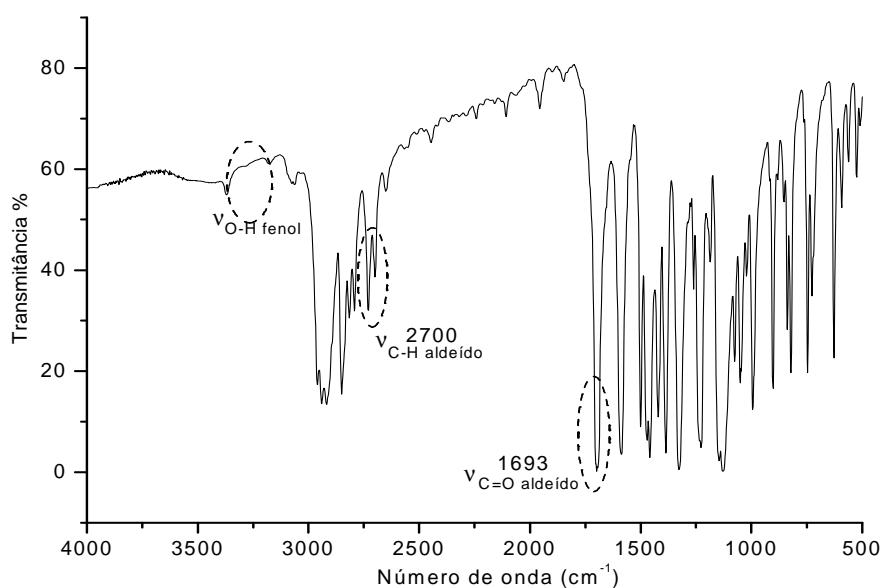


Figura 17: Espectro de FTIR do DIAL.

A Tabela 1 apresenta as bandas obtidas no espectro de FTIR do DIAL e as regiões teóricas onde estas bandas devem estar localizadas.



Tabela 1: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do DIAL.

Região teórica (cm <sup>-1</sup> )	Banda obtida (cm <sup>-1</sup> )	
1685-1710	1693	$\nu_{C=O}$ aldeído
2695-2830	2720	$\nu_{C-H}$ aldeído
3200-3550	ausência	$\nu_{O-H}$ fenol

Outro indicio da formação do dialdeído desejado foi a ausência da banda em 3287 cm<sup>-1</sup> correspondente à deformação axial de O-H de fenol que aparece no espectro de FTIR do seringaldeído que originou este monômero, como apresentado na Figura 18.

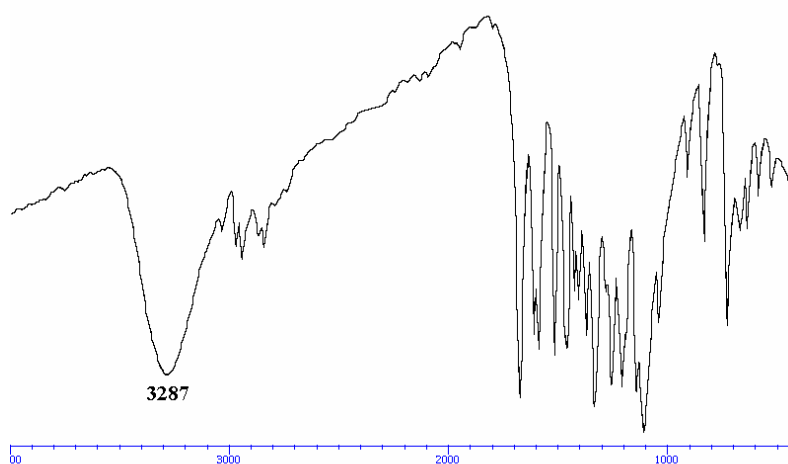


Figura 18: Espectro FTIR do Seringaldeído comercial [55].

Para confirmar a obtenção do DIAL foram realizadas análises por Ressonância Magnética: de próton (RMN <sup>1</sup>H) e carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C). A análise do DIAL por RMN foi realizada a partir da solução em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>) com TMS como sinal padrão. No espectro RMN <sup>1</sup>H, de acordo com a Figura 19, foi possível identificar todos os hidrogênios da amostra, os quais foram devidamente listados e correlacionados com a estrutura desejada, conforme a Tabela 2. Confirmando a obtenção do produto

esperado [32, 54]. O pico em 7,266 ppm corresponde ao H do clorofórmio e o pico em 1,595 ppm corresponde a H de água.

Se a reação não tivesse ocorrido seria encontrado um sinal em 5 ppm referente ao H da fenila do seringaldeído (reagente), o qual não foi encontrado.

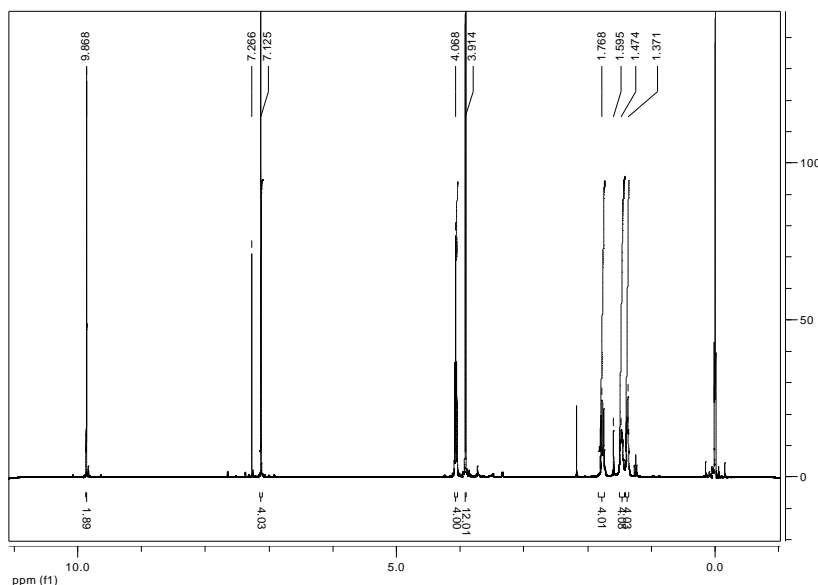
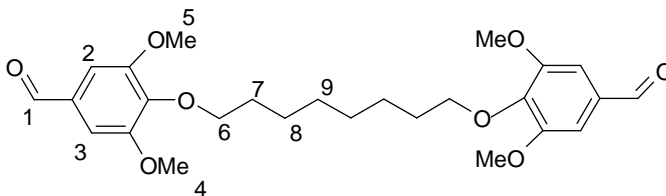


Figura 19: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DIAL.

Tabela 2: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do DIAL.

$\delta$ (ppm)	
1	9,868 (s,2H)
2,3	7,125 (s,4H)
4,5	3,914 (s,12H)
6	4,068 (t,4H)
7	1,768 (q,4H)
8	1,475 (q,4H)
9	1,372 (q,4H)



Através do espectro RMN $^{13}\text{C}$ , ilustrado na Figura 20, foi possível identificar os picos correspondentes aos carbonos e correlacionar com a estrutura desejada, conforme a Tabela 3 [32, 54].

O espectro foi padronizado através do pico do clorofórmio em 77,00 ppm. O sinal mais importante deste espectro está em 73,686 ppm, que corresponde ao carbono alifático vizinho ao oxigênio, com maior deslocamento químico que os outros carbonos alifáticos. Este sinal confirma a obtenção da estrutura desejada.

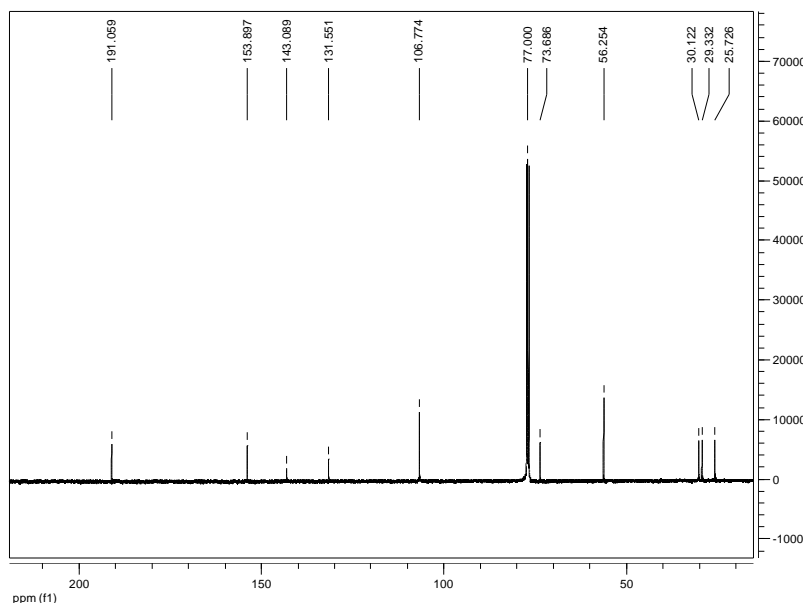
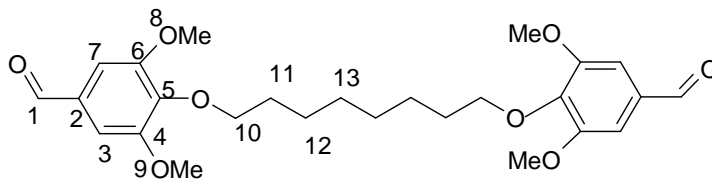


Figura 20: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DIAL.

Tabela 3: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do DIAL.

	$\delta$ (ppm)
1	191,059
2	131,551
3,7	106,774
4,6	153,897
5	143,089
8,9	56,254
10	73,686
11	30,122
12	25,726
13	29,332



Após a confirmação da obtenção da estrutura desejada, foi feita a análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para verificação da pureza deste material. A Figura 21 apresenta a curva de DSC obtida a partir de uma rampa de aquecimento partindo da temperatura ambiente até 140°C. Essa curva se apresentou na forma de um pico estreito, indicando que somente um tipo de molécula estava presente na amostra analisada sendo possível verificar a pureza do DIAL. O valor do ponto de fusão foi de 89,64°C, de acordo a temperatura de fusão apontada pela literatura para este composto [32].

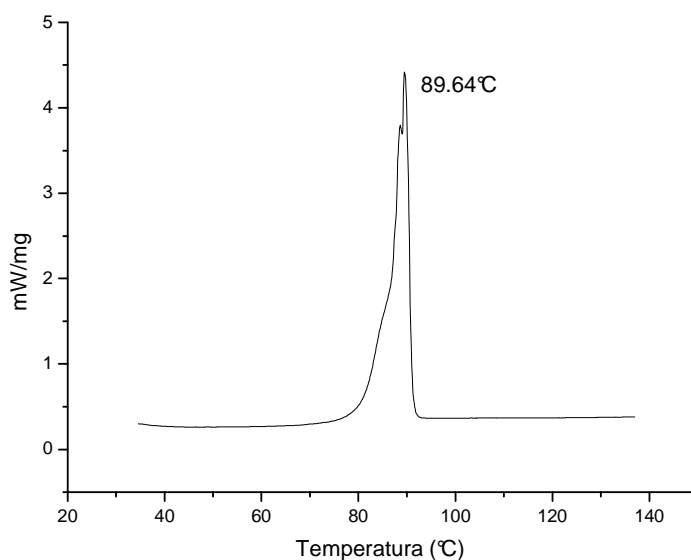


Figura 21: Curva DSC para o DIAL.

#### 5.1.2. Síntese do Poli (1,8 - octanodioxi - 2, 6-dimetoxi - 1,4 - fenileno - 1, 2-etenileno)

O poli(1, 8- octanodioxi- 2, 6- dimetoxi-1, 4- fenileno-1, 2-etenileno-1, 4 - fenileno- 1, 2-etenileno- 3, 5- dimetoxi- 1, 4-fenileno) (LaPPS 08) (Figura 22) já sintetizado no LaPPS [56], que possui 2 ½ unidades fenileno-vinileno (2 ½ PV)

foi tomado como estrutura básica para a comparação do comportamento dos novos polímeros sintetizados.

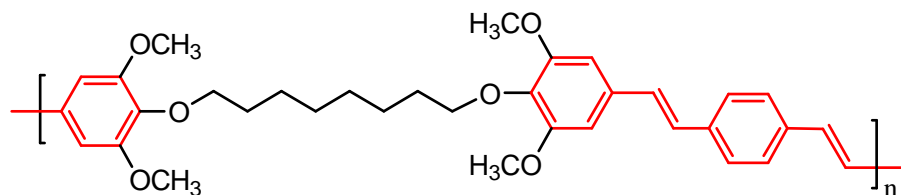


Figura 22: Estrutura do LaPPS 08.

Foram sintetizadas três estruturas análogas com variação no teor de unidades PV conforme ilustrado na Figura 23. Esta polimerização foi obtida através da Reação de Wittig que envolve a reação entre aldeído e fosfônio.

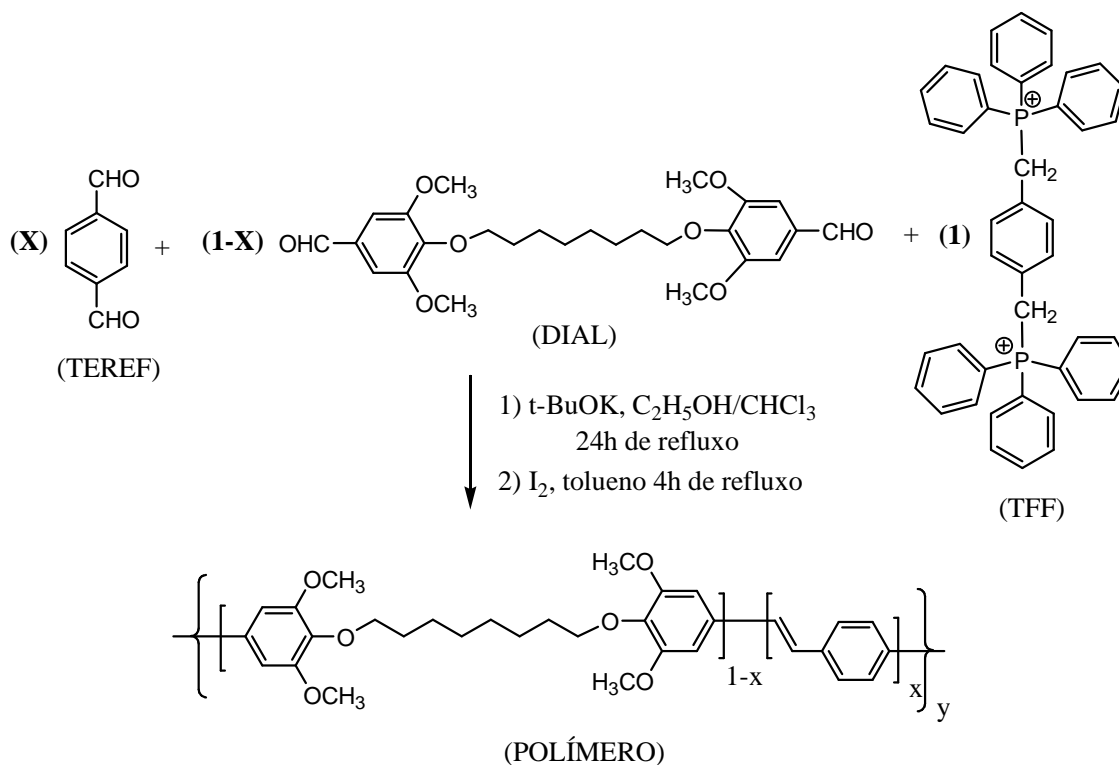


Figura 23: Rota de síntese do poli(1,8-octanodioxo-2,6-dimetoxi-1,4-fenileno-1,2-etenileno).

A estrutura representada na Figura 24 mostra a modificação introduzida nos novos polímeros em relação ao LaPPS 08, ou seja, a inserção de k meros.

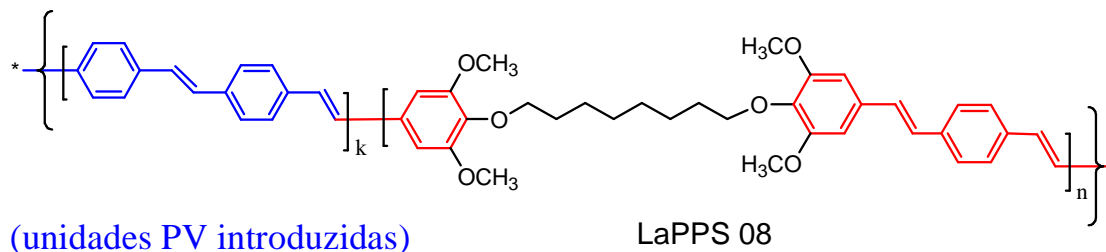


Figura 24: Modificação introduzida no LaPPS 08.

As variações no teor de unidades PV nos polímeros obtidos, foram feitas através da variação da razão TEREf/DIAL, conforme apresentado na Tabela 4.

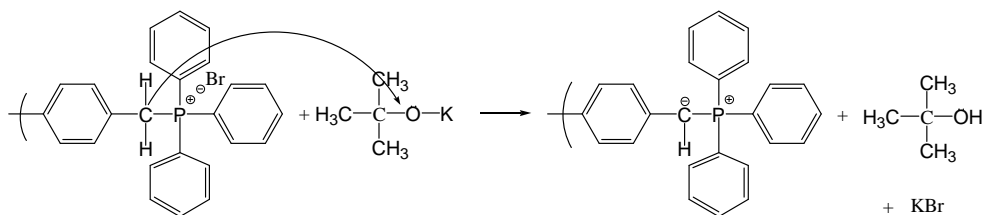
Tabela 4: Proporções molares entre reagentes da polimerização.

Proporções molares			POLÍMERO
TEREF	DIAL	TFF	
0,1	0,9	1	Poli 10-90
0,2	0,8	1	Poli 20-80
0,5	0,5	1	Poli 50-50

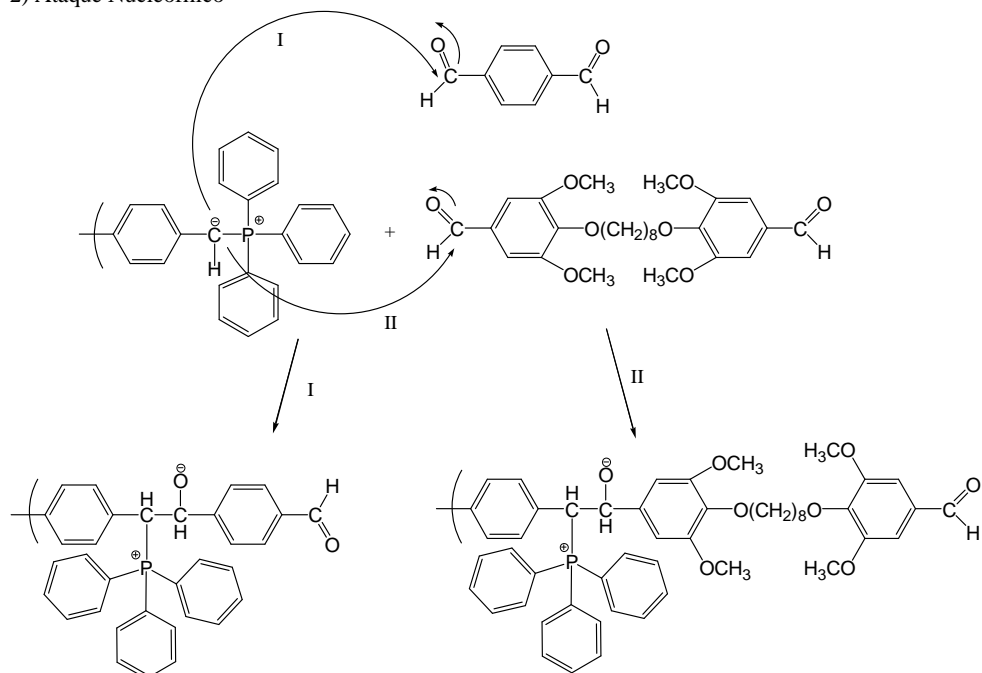
A reação de Wittig é uma reação de substituição nucleofílica (SN2) que ocorre em varias etapas: 1) formação da ilida de fósforo (carbânion); 2) ataque do carbono nucleofílico da ilida ao carbono eletrofílico dos dialdeídos; 3) ciclização; 4) eliminação de óxido de fosfina e a formação do carbono vinílico fornecendo um polímero multibloco conjugado não-conjugado e aleatório.

O mecanismo desta reação está apresentado na Figura 25.

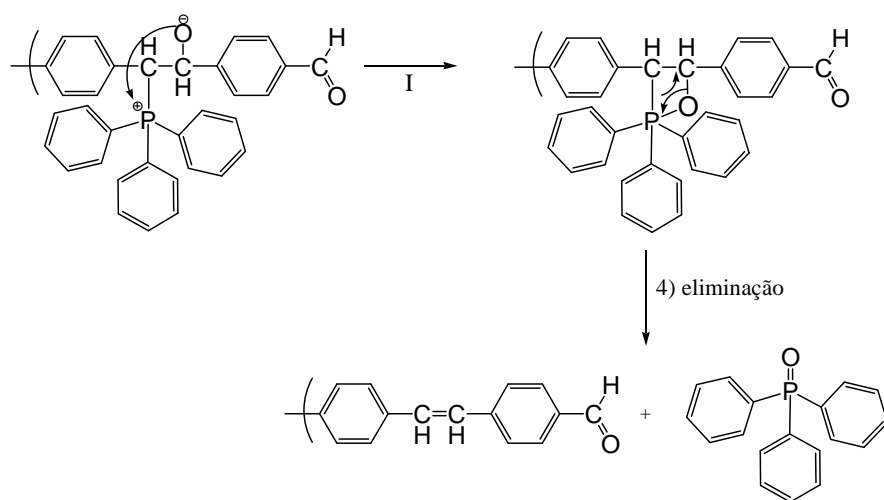
### 1) Formação da Ilida



### 2) Ataque Nucleofílico



### 3) Ciclização



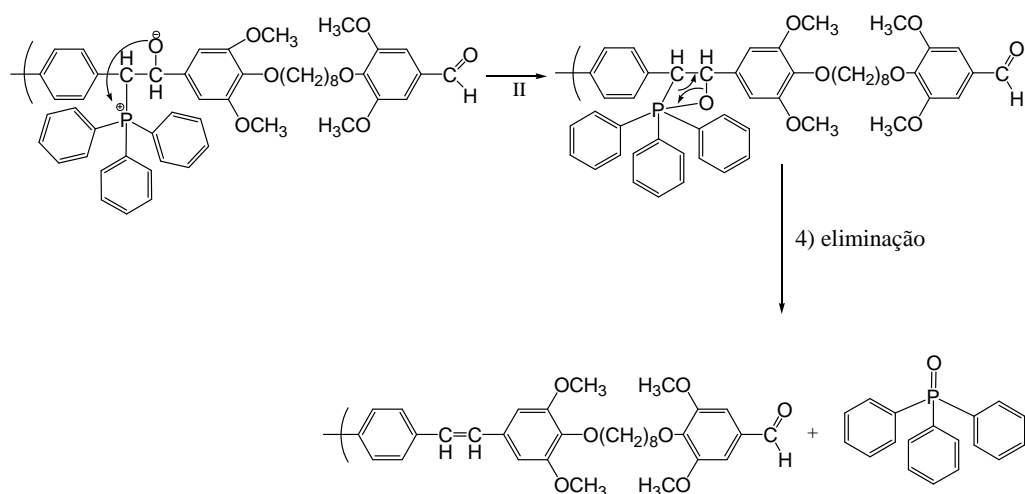


Figura 25: Mecanismo de Polimerização Wittig

Apesar dos solventes pouco polares ou apolares (benzeno, tolueno, THF) serem excelentes solventes para esta classe de polímeros, estes solventes não foram utilizados, pois o fosfônio não é solúvel nestes solventes.

O solvente adequado retarda a precipitação e/ou enovelamento da cadeia polimérica durante a polimerização, gerando polímeros de maior massa molar. Nesta polimerização foi utilizado solvente polar ( $\text{CHCl}_3$ ). As reações de Wittig a partir do trifenilfosfônio formam ligações vinila com aproximadamente 70% de ligações *trans* e 30% de ligações *cis*. A utilização de trietilfosfônio ou tributilfosfônio acarreta em polímeros com baixos teores de ligações *cis*, porém devido ao seu alto custo e dificuldades de importação não foi possível utilizar estes reagentes [34]. Um maior teor de ligações *trans* no polímero resulta em um maior rendimento eletroluminescente, porém através da isomerização não é possível a obtenção de polímeros totalmente *trans* [35]. O teor de ligações *cis* no polímero sintetizado foi isomerizado por refluxo do polímero em tolueno com uma quantidade catalítica de iodo molecular por aproximadamente 4 horas.



A caracterização de cada um dos polímeros sintetizados será apresentada a seguir e após será feito um comparativo entre as propriedades importantes relativas aos três polímeros.

### 5.1.3. Caracterização do Poli 10-90

O espectro de IV do Poli 10-90, Figura 26, não apresentou a banda em  $2720\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação de aldeído (DIAL), indicando que a polimerização ocorreu como desejada. A banda em  $1680\text{ cm}^{-1}$  foi assinalada como absorção da deformação axial de C=C vinílico, que também aparece em  $718\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) e  $955\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) [54]. Considerando que a função carbonila aldeídica absorve na faixa  $1685\text{--}1710\text{ cm}^{-1}$ , pode ser questionada a presença de aldeído residual nas extremidades das cadeias. Esta é uma possibilidade real que será verificada mais adiante, na página 43.

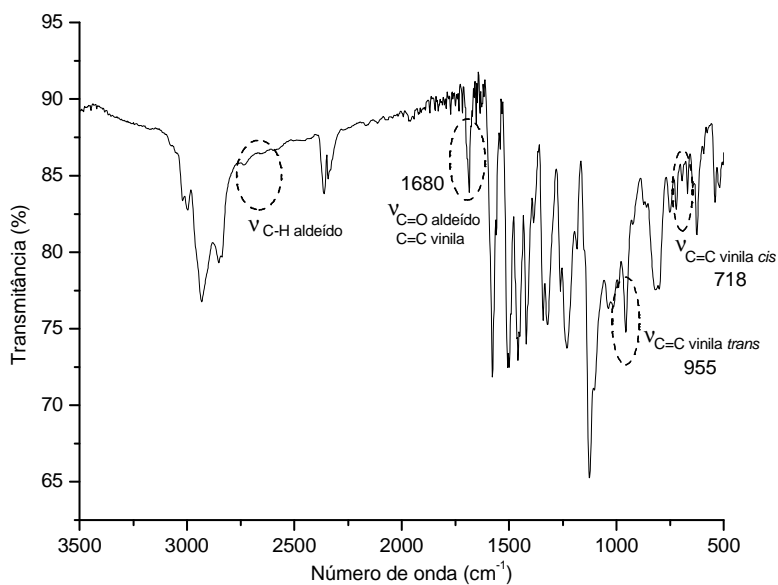


Figura 26: Espectro de FTIR do Poli 10-90

A Tabela 5 indica as faixas teóricas e as bandas obtidas no espectro de FTIR do Poli 10-90, sendo que, a banda em  $1680\text{ cm}^{-1}$  indicada pode ser atribuída a diferentes absorções.

Tabela 5: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 10-90

Região teórica* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda obtida ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2695-2830	ausente	$\nu_{\text{C-H}}$ aldeído
1685-1710	1680*	$\nu_{\text{C=O}}$ aldeído
1668-1678	1680*	$\nu_{\text{C=C}}$ vinila
960-980	955	vinila <i>trans</i>
665-730	718	vinila <i>cis</i>
*[54]		

Para confirmar a polimerização foram realizadas análises por Ressonância Magnética: próton (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ). A análise de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 10-90 foi realizada a partir da solução em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), com TMS como padrão. A Figura 27 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 10-90. Foi possível identificar parte dos hidrogênios da amostra, os quais foram devidamente listados e correlacionados com a estrutura desejada, conforme a Tabela 6.

Como o polímero contém grupos PV com diferentes comprimentos não conhecidos, a região entre 6,5 e 7,7 ppm torna-se complexa para uma integração, não sendo possível a determinação do número de hidrogênios aromáticos [1, 21]. O pico em 7,26 ppm corresponde ao H do clorofórmio e o sinal em 9,864 ppm que corresponde ao H de aldeído é devido possivelmente ao grupamento terminal [54].

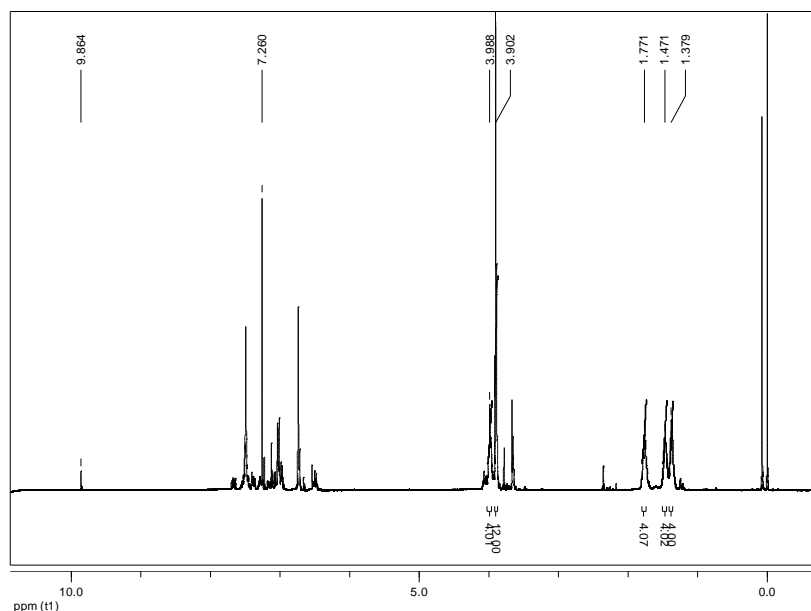
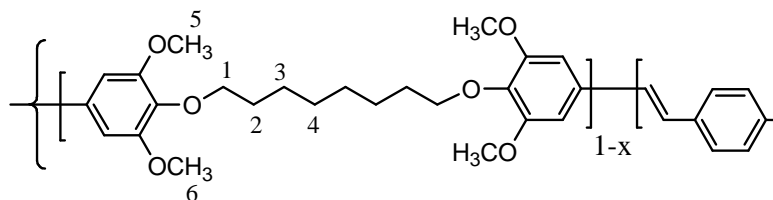


Figura 27: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 10-90.

Tabela 6: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 10-90.

$\delta$ (ppm)	
1	3,988 (4H)
2	1,771 (4H)
3	1,471 (4H)
4	1,379 (4H)
5,6	3,902 (12H)
-	6 -8 ( $\text{H}_{\text{aromáticos}}$ )



Outra avaliação da obtenção da estrutura desejada foi feita por RMN  $^{13}\text{C}$ , usando  $\text{CHCl}_3$  como solvente com sinal padrão em 77,00 ppm. Este espectro, Figura 28, apresenta os sinais de carbono da estrutura obtida.

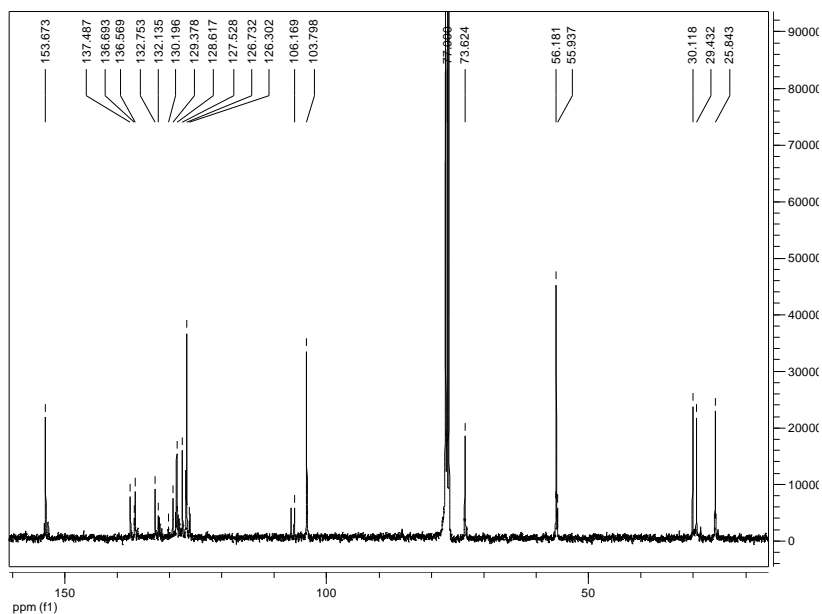
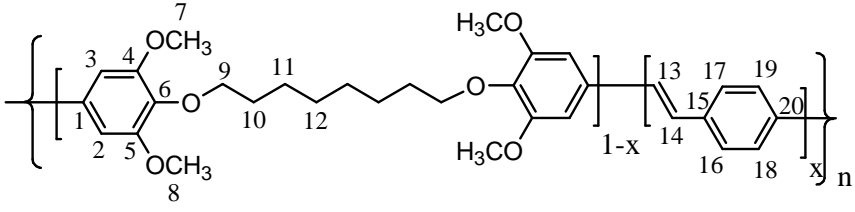


Figura 28: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 10-90.

Através do espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , ilustrado na Figura 28, foi possível identificar os picos correspondentes aos carbonos e correlacionar com a estrutura desejada, conforme a Tabela 7 [54].

De acordo com a literatura [35], a presença de vinilas *cis* e *trans* na estrutura do polímero duplicam os sinais de todos os carbonos aromáticos, não somente os carbonos da vinilas propriamente ditas, como também os pertencentes aos anéis aromáticos. No entanto, devido á baixa intensidade dos sinais *cis*, que estão em menor quantidade, esta duplicação não foi observada em todos os picos, como indicado na Tabela 7.

Tabela 7: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do  
Poli 10-90.

	$\delta$ (ppm)	
1	132,753	
	132,135*	
2,3	103,798	
	106,169*	
4,5	153,673	
6	137,487	
7	56,181	
8	55,937	
9	73,624	
10	30,118	
11	25,843	
12	29,432	
13	128,617	
	130,196*	
14	127,528	
	129,378*	
15,20	136,693	
	136,569*	
16,17,	126,732	
18,19	126,302*	

A região entre 125 ppm e 140 ppm foi ampliada para melhor visualização dos sinais duplicados nesta região, Figura 29, indicando a formação de ligações *cis* e *trans*.

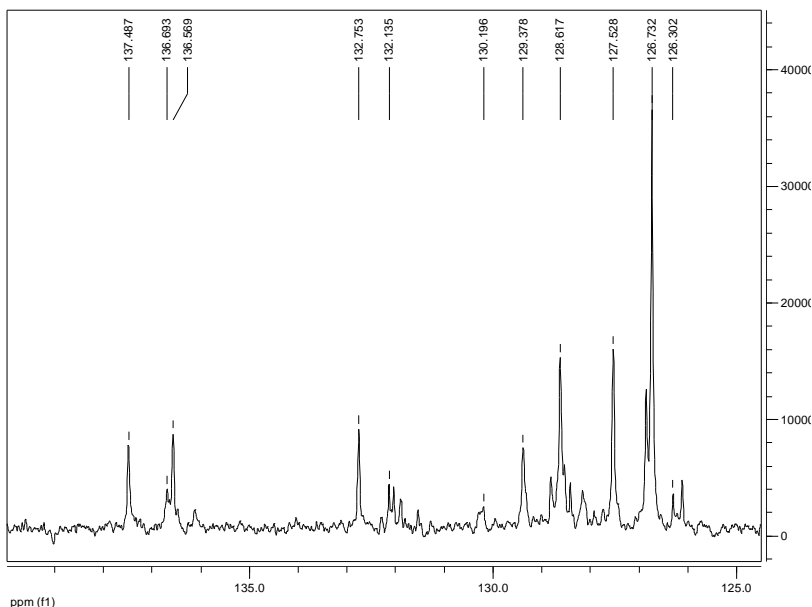


Figura 29: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 10-90 ampliado na região entre 120 e 140 ppm.

Após a confirmação da obtenção da estrutura desejada, foi feita a análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para verificação do valor de temperatura de transição vítrea e de fusão.

A Figura 30 apresenta a curva de DSC obtida a partir de uma rampa de aquecimento partindo de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A temperatura de transição vítrea foi de  $45,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valor razoável em comparação as estruturas similares reportadas nas referencias [1, 56]. O DSC não apresentou temperatura de fusão, indicando que o polímero é amorfo.

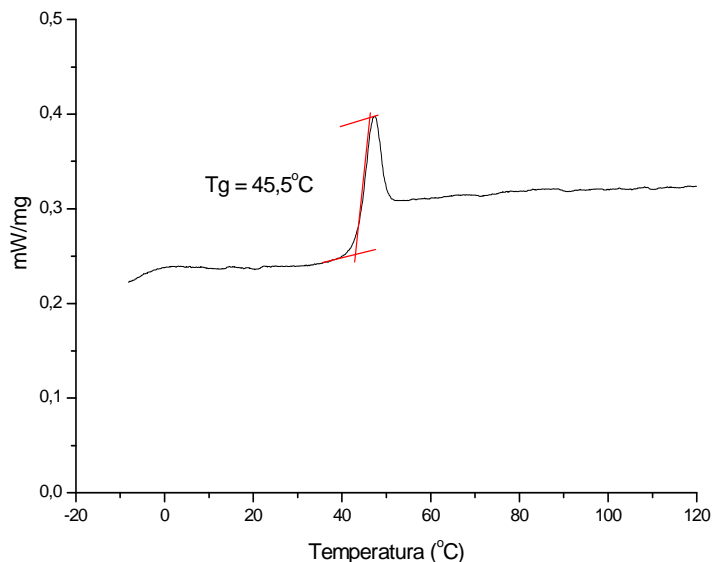


Figura 30: Curva DSC para o Poli 10-90.

#### 5.1.4. Caracterização do Poli 20-80

O espectro de IV do Poli 20-80, Figura 31 não apresentou a banda em  $2720\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação de aldeído (DIAL) indicando que a polimerização ocorreu como desejada. Como já apresentado na caracterização do Poli 10-90, a banda em  $1683\text{ cm}^{-1}$  foi assinalada como absorção da deformação axial de C=C vinílico, que também aparece em  $713\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) e  $953\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) [54]. Considerando que a função carbonila aldeídica absorve na faixa  $1685\text{-}710\text{ cm}^{-1}$ , pode ser questionada a presença de aldeído residual nas extremidades das cadeias. Esta é uma possibilidade que será verificada no espectro de ressonância magnética da página 49.

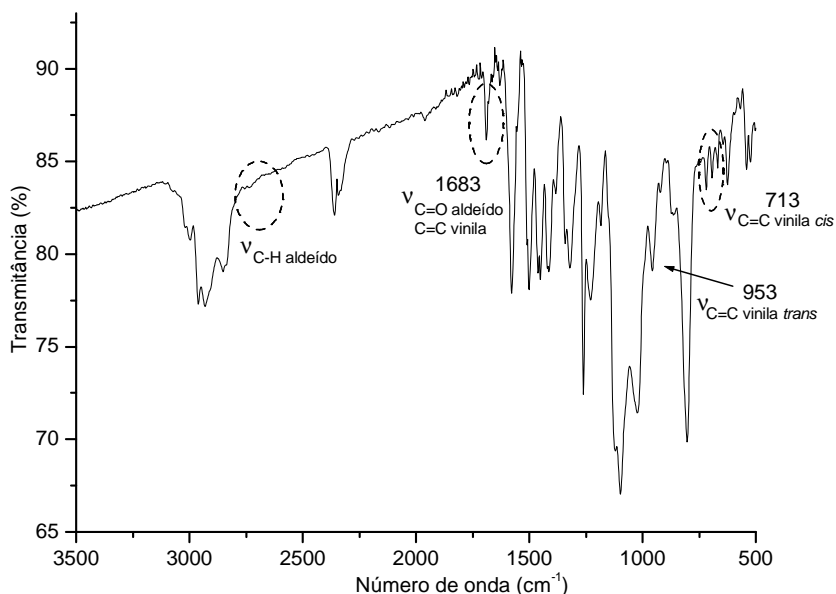


Figura 31: Espectro de FTIR do Poli 20-80.

A tabela 8 indica as faixas teóricas e as bandas obtidas no espectro de FTIR do Poli 10-90, sendo que, a banda em  $1683\text{ cm}^{-1}$  indicada pode ser atribuída a diferentes absorções, conforme mencionado anteriormente.

Tabela 8: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 20-80.

Região teórica* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda obtida ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2695-2830	Ausente	$\nu_{\text{C-H}}$ aldeído
1685-1710	1683*	$\nu_{\text{C=O}}$ aldeído
1668-1678	1683*	$\nu_{\text{C=C}}$ vinila
960-980	953	vinila <i>trans</i>
665-730	713	vinila <i>cis</i>

\*[54]

Para confirmar a polimerização foram realizadas análises por Ressonância Magnética: de próton (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ ). A



O pico em 7,26 ppm corresponde ao H do Clorofórmio e o sinal em 9,885 ppm que corresponde ao H de aldeído é devido ao grupamento terminal, esta amostra também apresenta sinal em 1,587 ppm referente ao H de água [54].

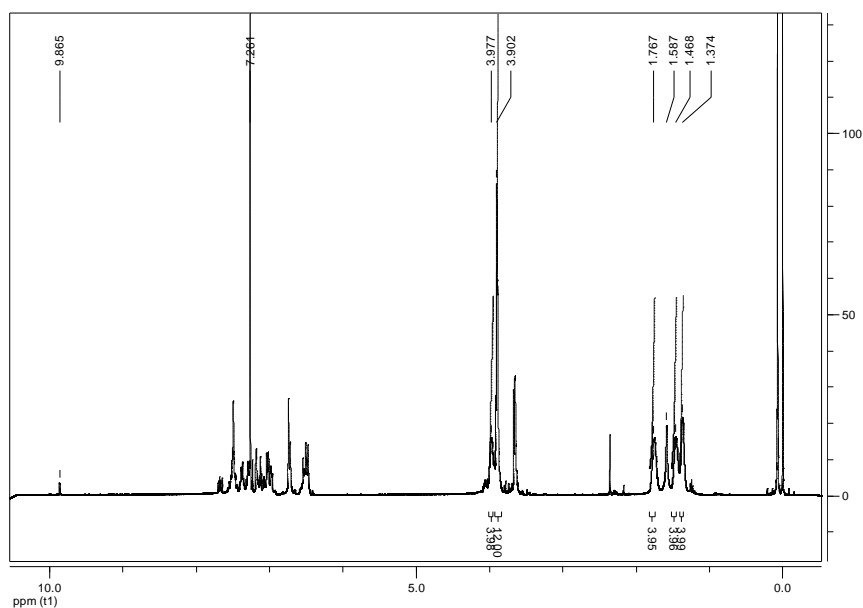
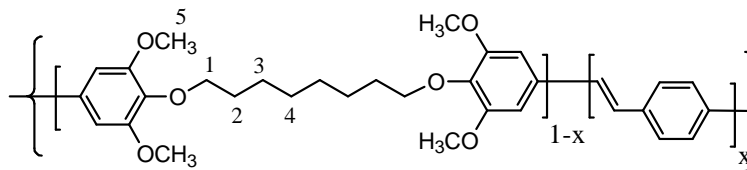


Figura 32: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 20-80.

Tabela 9: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 20-80.

$\delta$ (ppm)	
1	3,977 (4H)
2	1,767 (4H)
3	1,468 (4H)
4	1,374 (4H)
5,6	3,902 (12H)
-	6 -8 ( $\text{H}_{\text{aromáticos}}$ )



Através do espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 20-80, ilustrado na Figura 33, foi possível identificar os picos correspondentes aos carbonos e correlacionar com a estrutura desejada, conforme a Tabela 10 [54]. A duplicação dos sinais de carbonos aromáticos nas ligações *cis* e *trans*, similarmente ao comentado anteriormente, também foi observada.

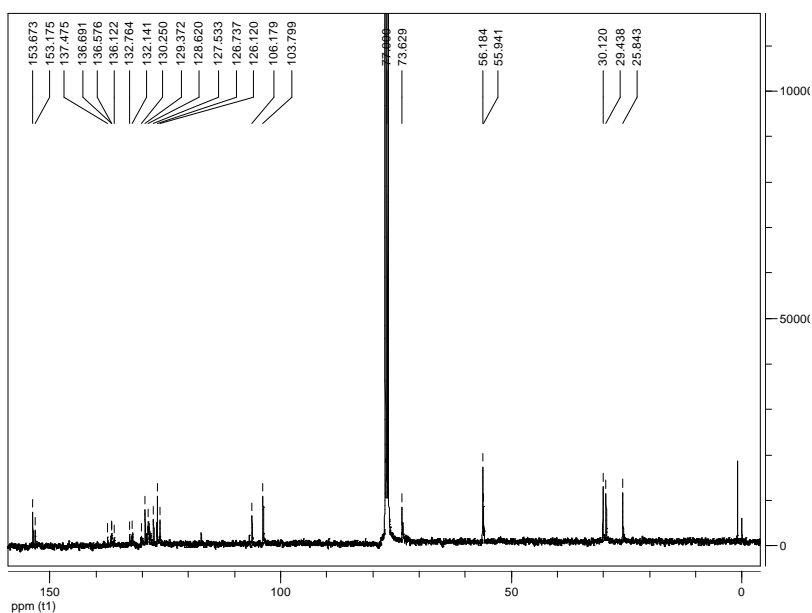


Figura 33: Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 20-80.

Tabela 10 : Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 20-80.

	$\delta$ (ppm)	
1	132,764	
	132,141*	
2,3	103,799	
	106,179*	
4,5	153,673	
	153,175*	
6	137,475	
	136,691*	
7	56,184	
8	55,941	
9	73,629	
10	30,120	
11	25,843	
12	29,438	
13	128,620	
	130,250*	
14	127,533	
	129,372*	
15,20	136,576	
	136,122*	
16,17,	126,737	
18,19	126,120*	

Após a confirmação da obtenção da estrutura desejada, foi feita a análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para verificação do valor de temperatura de transição vítrea e de fusão. A Figura 34 apresenta a curva de DSC obtida a partir de uma rampa de aquecimento partindo de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ . A temperatura de transição vítrea foi de  $47,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , valor razoável em comparação as estruturas similares

reportadas [1,56]. O DSC não apresentou temperatura de fusão, indicando que o polímero é amorfo.

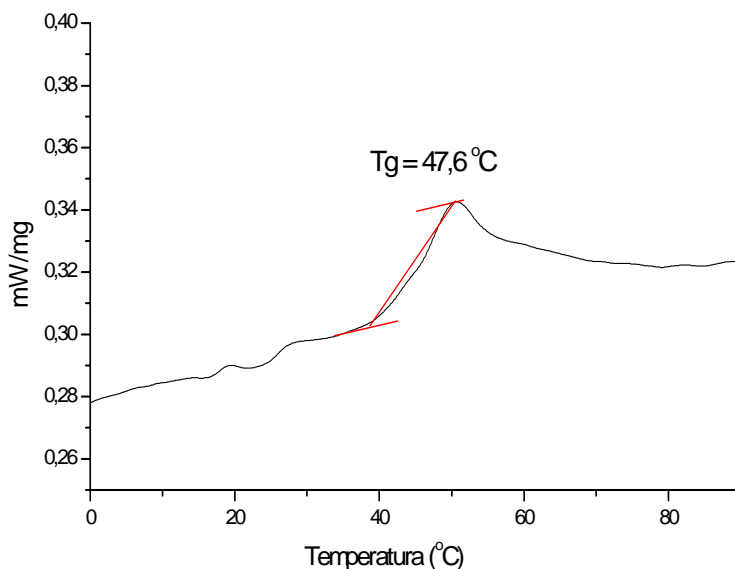


Figura 34: Curva DSC para o Poli 20-80.

#### 5.1.5. Caracterização do Poli 50-50

O espectro de IV do Poli 50-50, Figura 35, não apresentou a banda em  $2720\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação de aldeído (DIAL), sendo um indício que a polimerização ocorreu como desejado.

Como já apresentado na caracterização do Poli 50-50, a banda em  $1684\text{ cm}^{-1}$  foi assinalada como absorção da deformação axial de C=C vinílico, que também aparece em  $679\text{ cm}^{-1}$  (*cis*) e  $958\text{ cm}^{-1}$  (*trans*) [54].

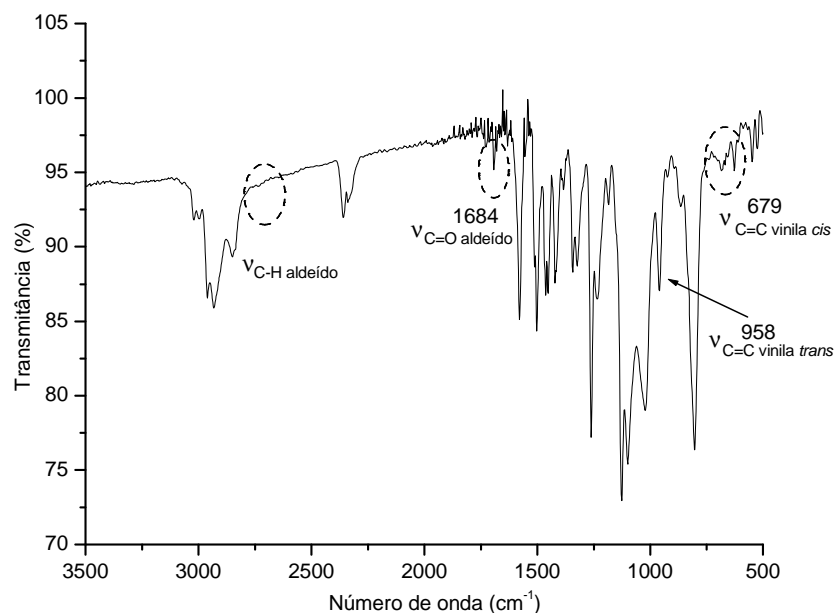


Figura 35: Espectro de FTIR do Poli 50-50.

A Tabela 11 indica as faixas teóricas e as bandas obtidas no espectro de FTIR do Poli 50-50, sendo que, a banda em  $1683\text{ cm}^{-1}$  indicada está em uma região de difícil interpretação, como explicado anteriormente.

Tabela 11: Bandas dos grupos característicos obtidas no espectro de FTIR do Poli 50-50.

Região teórica* ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda obtida ( $\text{cm}^{-1}$ )	
2695-2830	ausente	$\nu_{\text{C-H}}$ aldeído
1685-1710	1684*	$\nu_{\text{C=O}}$ aldeído
1668-1678	1684*	$\nu_{\text{C=C}}$ vinila
960-980	958	vinila <i>trans</i>
665-730	679	vinila <i>cis</i>

[54]

Para confirmar a polimerização foram realizadas análises por ressonância magnética: próton (RMN  $^1\text{H}$ ) e carbono 13 (RMN  $^{13}\text{C}$ )

A análise de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 50-50 foi realizada a partir da solução em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ), com TMS como padrão.

A Figura 36 apresenta o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 50-50. Como já explicado no RMN  $^1\text{H}$  do Poli 10-90, foi possível identificar somente os H alifáticos do polímero, os quais foram devidamente listados e correlacionados com a estrutura desejada, conforme a Tabela 12.

O sinal em 7,26 ppm corresponde ao H do Clorofórmio e o sinal em 9,865 ppm que corresponde ao H de aldeído é devido ao grupamento terminal, esta amostra também apresenta sinal em 1,610 ppm referente ao H de água [54].

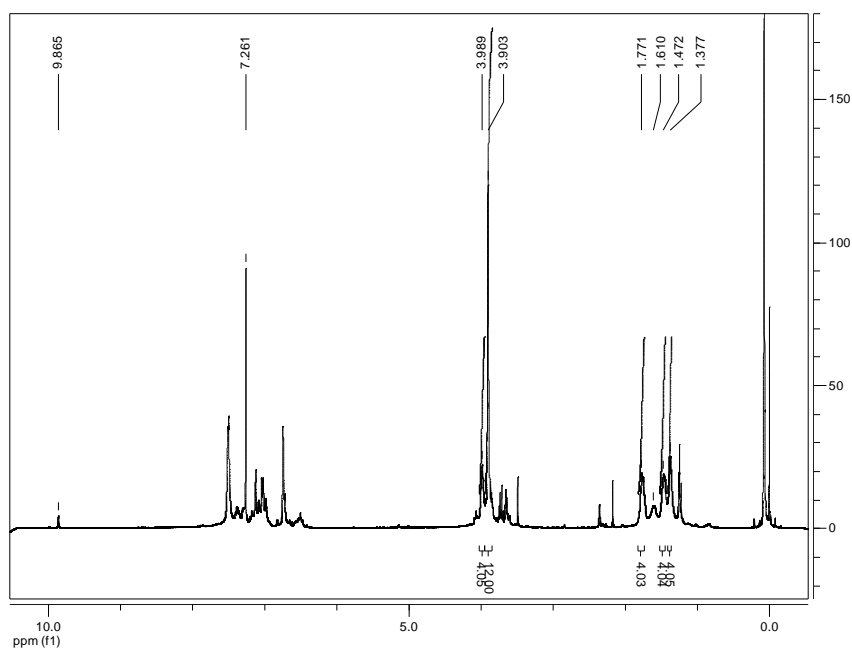


Figura 36: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do Poli 50-50.

Tabela 12: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do  
Poli 50-50

	$\delta$ (ppm)	
1	3,989 (4H)	
2	1,771 (4H)	
3	1,472 (4H)	
4	1,377 (4H)	
5,6	3,903 (12H)	
-	6-8 ( $\text{H}_{\text{aromáticos}}$ )	

Através do espectro RMN  $^{13}\text{C}$ , ilustrado na Figura 37, foi possível identificar os picos correspondentes aos carbonos e correlacionar com a estrutura desejada, conforme a Tabela 13.

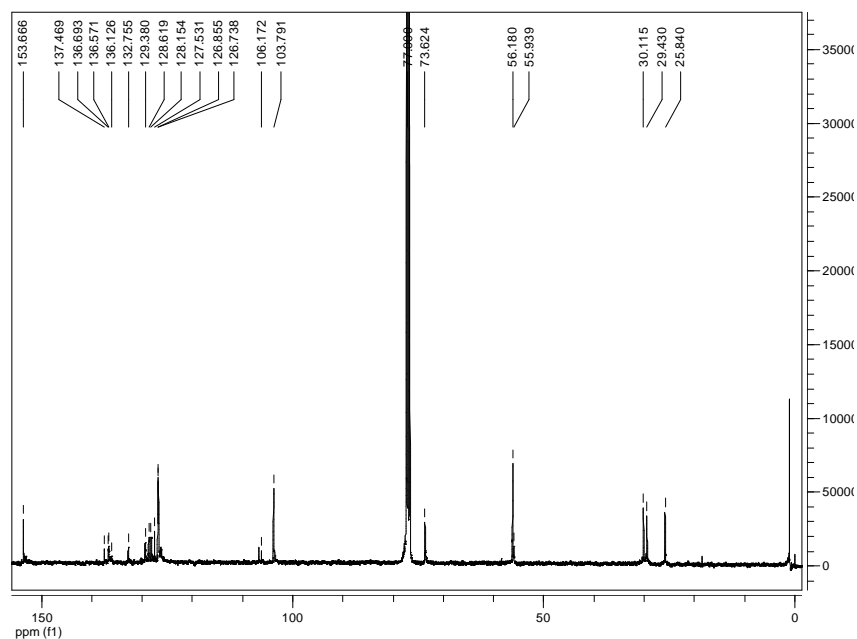


Figura 37: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 50-50.

Tabela 13: Deslocamentos químicos observados no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do Poli 50-50.

	$\delta$ (ppm)	
1	132,755	
	103,791	
2,3	106,172*	
4,5	153,666	
	137,469	
6	136,693*	
7	56,180	
8	55,939	
9	73,624	
10	30,115	
11	25,840	
12	29,430	
	128,619	
13	128,154*	
	127,531	
14	129,380*	
	136,126	
15,20	136,571*	
16,17,	126,855	
18,19	126,738*	

Após a confirmação da obtenção da estrutura desejada, foi feita a análise de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) para obtenção da temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão e possibilitar uma comparação entre os polímeros sintetizados.

A Figura 38 apresenta a curva de DSC obtida a partir de uma rampa de aquecimento partindo de  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . a uma taxa de  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{mim}$ . A



temperatura de transição vítrea foi de 58,6 °C, valor razoável em comparação as estruturas similares reportadas [1, 56, 57]. O DSC não apresentou temperatura de fusão, indicando que o polímero é amorfo.

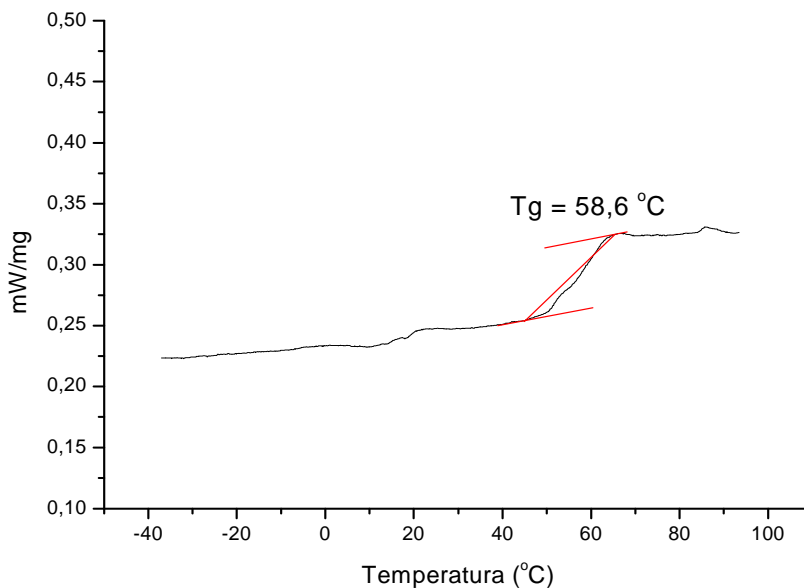


Figura 38: Curva DSC para o Poli 50-50.

#### 5.1.6. Comparação entre os Polímeros Sintetizados

- Relação *cis-trans*

Por integração dos picos em 7,03 ppm (*trans*) e 6,51 ppm (*cis*) no RMN <sup>1</sup>H, referente aos hidrogênios da vinila, obtém-se a porcentagem de ligações *trans* em relação à ligação *cis* [1, 21, 34, 35]. Os resultados obtidos para os polímeros sintetizados estão na Tabela 14. Como pode ser observado no Poli 20-80 a porcentagem de ligações *cis* possui um valor maior em relação aos outros polímeros devido ao tempo de isomerização que foi menor.

Tabela 14: Integração dos H *cis* e *trans* dos polímeros sintetizados

	$\int$ H <i>trans</i>	$\int$ H <i>cis</i>	% <i>cis</i>
Poli 10-90	7,08	1	12,37
Poli 20-80	5,02	1	16,61
Poli 50-50	7,59	1	11,64

As porcentagens de ligações *cis* obtidas estão condizentes com a literatura, pois, a isomerização não ocorre totalmente, não sendo possível obter um polímero totalmente *trans*, neste caso [35].

- Relação  $H_{\text{aromáticos}}/H_{\text{alifáticos}}$

Os polímeros sintetizados apresentam blocos PV oriundos da ligação tereftaldeído-fosfônio e blocos oriundos da ligação DIAL-fosfônio contendo o espaçador alifático (Figura 23). Para verificar o aumento dos blocos de PV foi utilizado como estrutura modelo o LaPPS 08 pois este apresenta valor definido do bloco PV (2 ½ PV).

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  dos polímeros apresentaram duas regiões bem distintas, possibilitando a integração e distinção entre os hidrogênios alifáticos e aromáticos, como apresentado nas Figuras 39, 40 e 41. Os hidrogênios alifáticos são provenientes do grupamento espaçador, sendo este valor fixo em 12 hidrogênios. Os H vizinhos ao oxigênio não foram considerados por apresentarem sinais em outra região no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

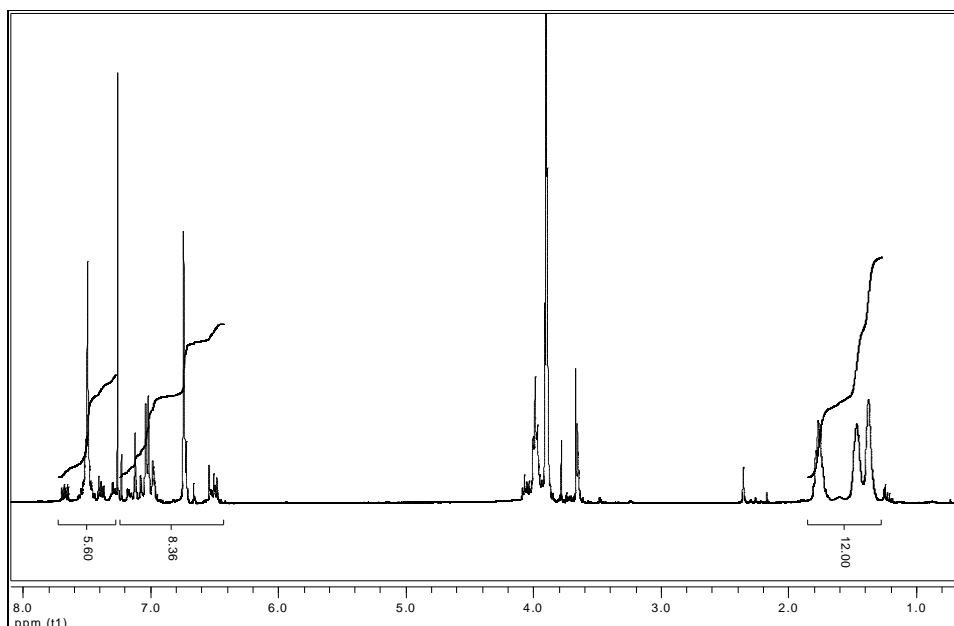


Figura 39: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  integrado do Poli 10-90.

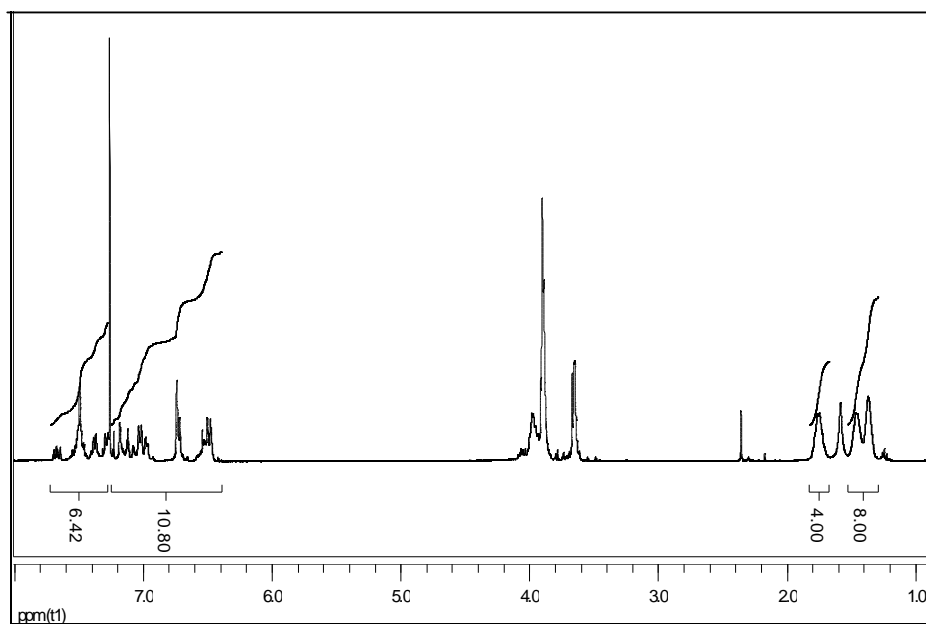


Figura 40: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  integrado do Poli 20-80.

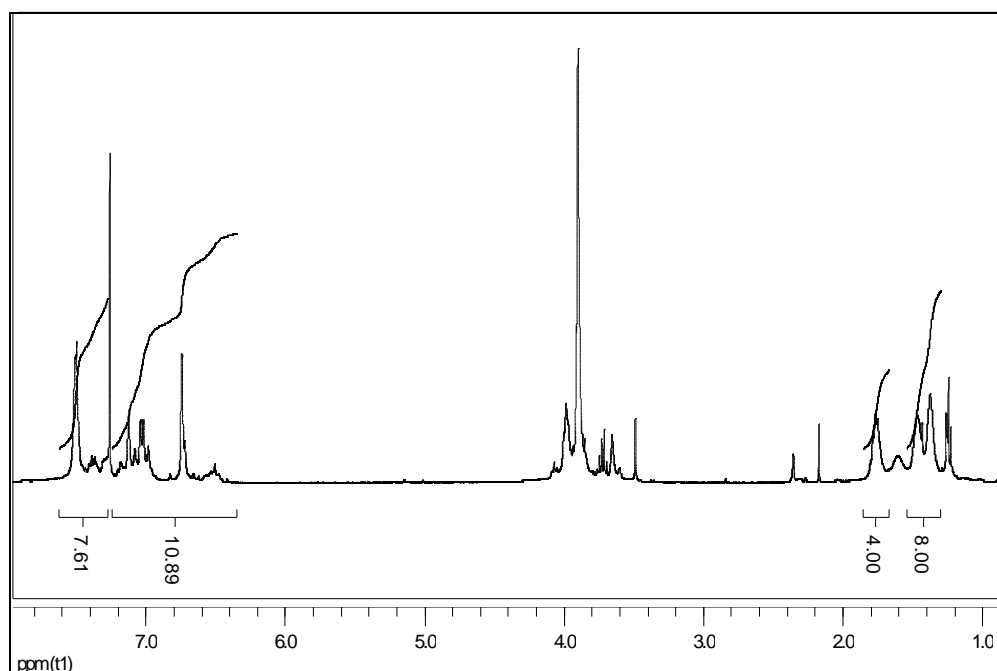


Figura 41: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  integrado do Poli 50-50.

As razões entre os hidrogênios aromáticos e alifáticos foram calculadas e comparadas com a razão obtida no LaPPS 08, conforme indicado na Tabela 15. Foi observado um aumento na porcentagem de H aromáticos nos polímeros com o aumento da quantidade molar de tereftaldeído adicionado na reação, conforme esperado.

A estrutura do LaPPS 08 apresenta grupo de  $2 \frac{1}{2}$  PV e a correlação deste valor com a razão de  $\text{H}_{\text{aromáticos}}/\text{H}_{\text{alifáticos}}$  dos novos polímeros fornece os valores aproximados do teor de grupos PV para os polímeros sintetizados.

Tabela 15: Correlações entre hidrogênios alifáticos e aromáticos entre os polímeros sintetizados e o LaPPS 08.

Polímero	(H <sub>aromáticos</sub> ) <sub>RMN</sub>	(H <sub>alifático</sub> ) <sub>RMN</sub>	(H <sub>aromáticos</sub> /H <sub>alifáticos</sub> )	% H <sub>aromáticos</sub> *	Grupos PV
LaPPS 8	12	12	1,000	-	2,5
Poli 10-90	13,96	12	1,160	16,0	3,0
Poli 20-80	17,22	12	1,437	43,7	3,6
Poli 50-50	18,50	12	1,542	54,2	4,0

\* % adicional de H<sub>aromáticos</sub> em relação ao LaPPS 08.

- Comparação Tg dos polímeros sintetizados

Outra confirmação do aumento do grupamento de PPV nos polímeros é fornecida pela comparação entre as temperaturas de transição vítrea obtidas. Quanto maior o bloco PPV maior é a interação entre estas cadeias (empacotamento), sendo necessária maior energia para se obter a mobilidade segmental. Além disso, o aumento do comprimento do segmento rígido diminui a flexibilidade total da cadeia requerendo, maior energia para relaxação [57]. Estes dois fatores combinados resultaram no aumento progressivo da Tg com o crescimento dos blocos PPV.

A Tabela 16 apresenta os valores de Tg para os polímeros sintetizados e para o LaPPS 08.

Tabela 16: Comparação entre as Tg dos polímeros sintetizados.

Polímero	Tg (°C)
LaPPS 08*	31,8
Poli 10-90	45,5
Poli 20-80	47,6
Poli 50-50	58,6

Polímero com M<sub>w</sub> e M<sub>n</sub> próximos aos dos polímeros sintetizados.

- Análise de Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Os valores de massa molar (MM) média ponderal e numérica obtidas pelo GPC utilizando THF como solvente e poliestireno como padrão, bem como a polidispersividade, estão apresentados na Tabela 17. Os valores de MM estão razoáveis em comparação com outros polímeros sintetizados por Wittig. Os valores da polidispersividade estão altos indicando que existem cadeias de diferentes comprimentos, isto ocorre devido a precipitação do polímero ao longo da reação de Wittig.

Tabela 17: Massas molares e polidispersividade.

Polímero	$M_n$ (Kg/mol <sup>-1</sup> )	$M_w$ (Kg/mol <sup>-1</sup> )	D
Poli 10-90	3,212	10,370	3,228
Poli 20-80	1,383	9,158	3,006
Poli 50-50	2,638	10,730	4,067

Análise Termogravimétrica (TGA)

O termograma relativo à análise termogravimétrica dos polímeros sintetizados, Figura 42, não apresentou perda de massa na faixa de 100 °C correspondente à perda de água. A primeira perda de massa é atribuída à clivagem do grupo metileno, enquanto que a segunda perda de massa corresponde à parte rígida da cadeia principal. A curva mostra perda de massa acima de 400 °C indicando boa estabilidade térmica dos polímeros sintetizados [56].

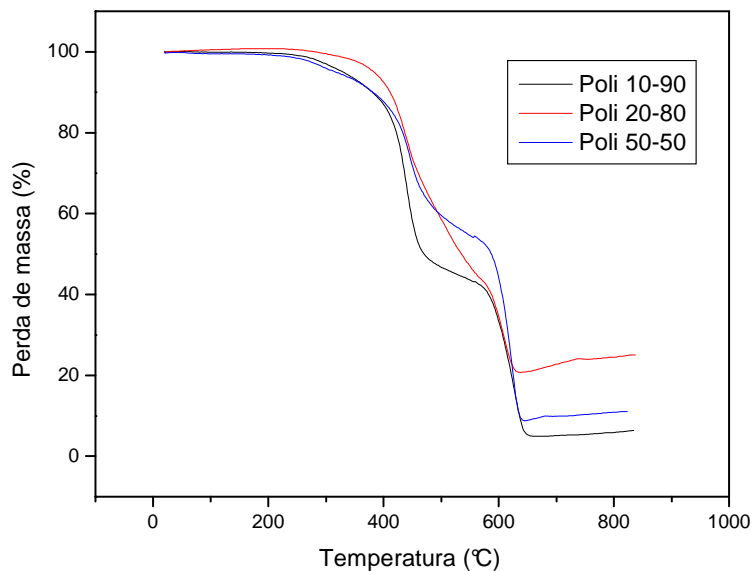


Figura 42: Termogramas do Poli 10-90, Poli 20-80 e Poli 50-50.

## 5.2. Caracterização Fotofísica

O estudo fotofísico foi fundamentado nos resultados obtidos de espectroscopia UV-Vis, emissão de fluorescência e excitação. Estas análises foram feitas em soluções com diferentes concentrações e em filme. As diferentes concentrações foram calculadas em relação ao mol de cada mero que forma o polímero, indicado na Figura 23, utilizando  $\text{CHCl}_3$  como solvente. Os filmes foram obtidos por vazamento de solução sobre uma placa de quartzo através de evaporação do solvente ( $\text{CHCl}_3$ ).

O estudo fotofísico foi realizado individualmente para cada polímero e depois foi feita uma comparação dos resultados obtidos entre os três polímeros.

### 5.2.1. Fotofísica Poli 10-90

- Absorção

Os espectros de absorção do Poli 10-90 com concentração de  $10^{-4}$  mol/L,  $10^{-5}$  mol/L e  $10^{-6}$  mol/L estão apresentados na Figura 43. A curva referente à concentração de  $10^{-3}$  mol/L ultrapassou o limite de detecção do equipamento. As curvas apresentadas estão deslocadas na vertical para maior clareza. Os máximos apresentaram um pequeno deslocamento para o vermelho com a diluição, apresentando picos máximos em 371, 373 e 375 nm.

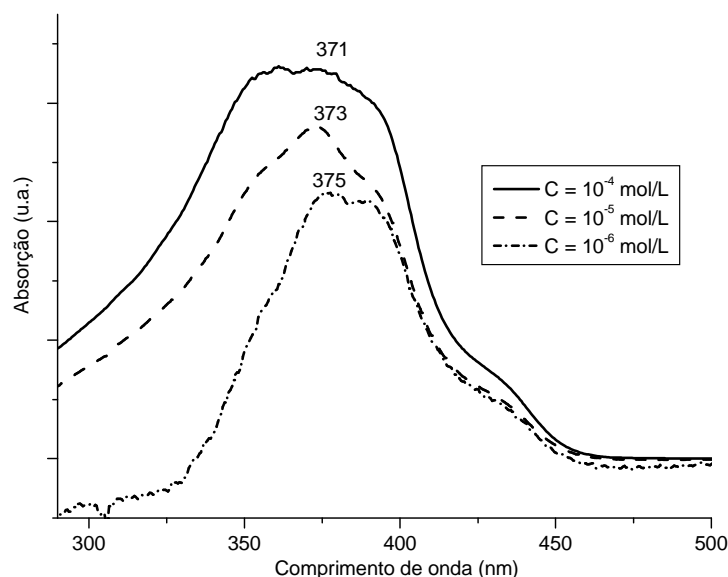


Figura 43: Espectros de absorção do Poli 10-90 em solução com diferentes concentrações.

A Figura 44 apresenta o espectro de absorção do filme e da solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) do Poli 10-90, indicando um pequeno deslocamento em direção ao vermelho. Esta pequena diferença entre o máximo do espectro do filme e da solução indica que a geometria molecular não se altera significativamente



quando o solvente é evaporado, ou seja, as conformações em solução são preservadas no estado sólido.

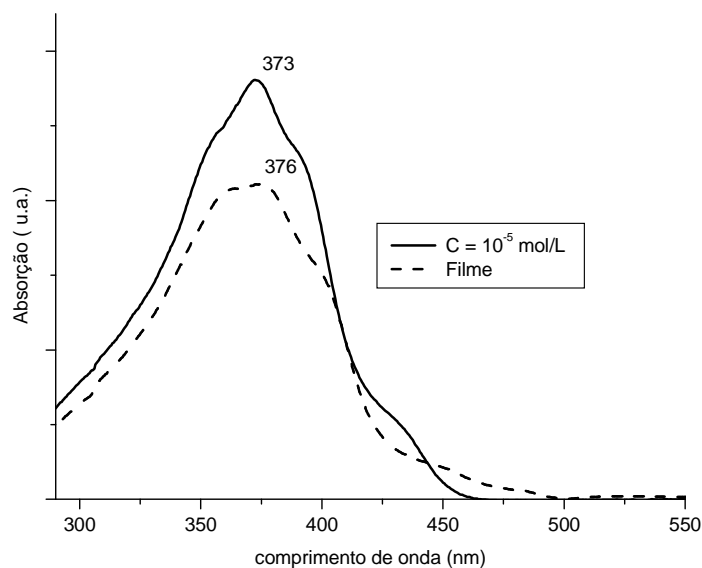
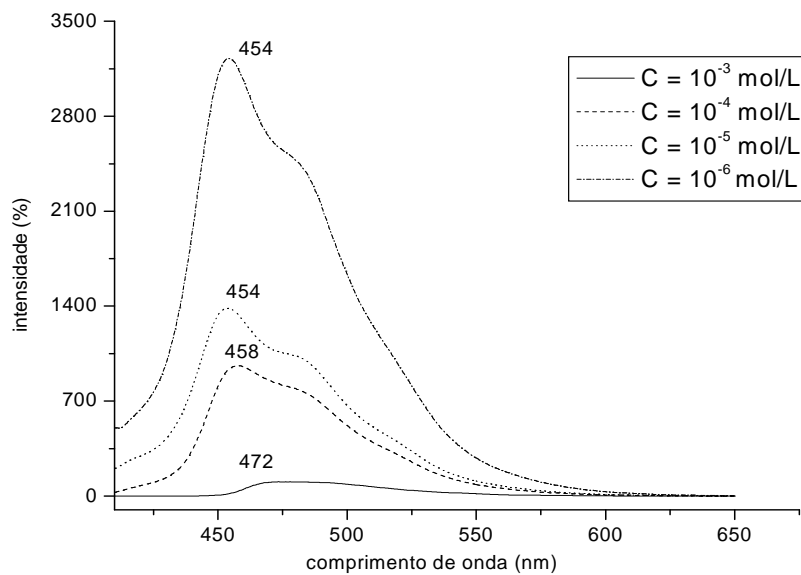


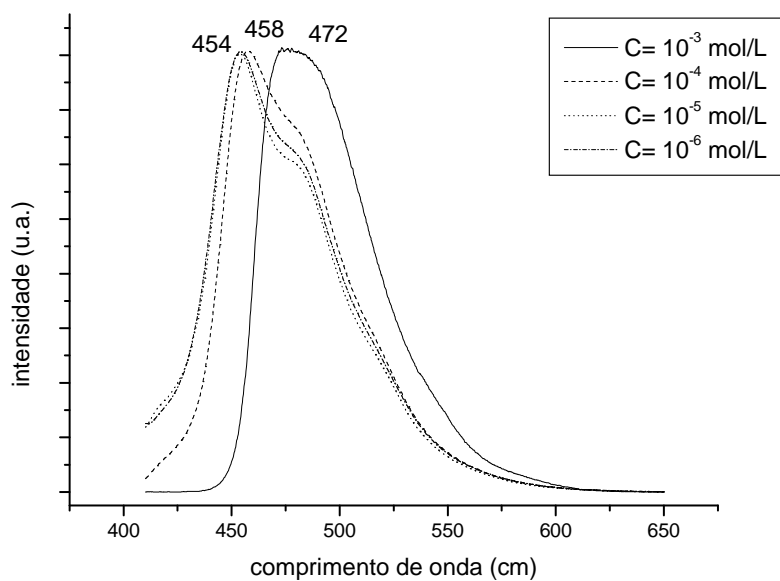
Figura 44: Espectros de absorção do Poli 10-90 em solução e em filme.

- Fluorescência:

A Figura 45 apresenta os espectros de fluorescência do Poli 10-90 em diferentes concentrações. Pode ser observado o efeito da concentração sobre a intensidade de emissão, Figura 45 (a), pois esta intensidade não foi deslocada nem normalizada. As soluções mais concentradas possuem menor valor de intensidade de emissão do que as soluções mais diluídas, devido ao efeito de filtro interno que pode ser a auto-absorção da emissão de maior energia ou pela formação de espécies agregadas.



(a)



(b)

Figura 45: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{exc.} = 400$  nm) do Poli 10-90 em diferentes concentrações: (a) não normalizado e (b) normalizado.

O aumento da concentração acarreta aumento do ombro na região de 472 nm, e este torna a emissão preponderante a  $10^{-3}$  mol/L, conforme pode ser visualizado na Figura 45 (b), onde os espectros encontram-se normalizados. Uma interpretação para esta observação seria a atribuição do pico em frequência menor à emissão da espécie isolada (454 nm) e do pico a frequência maior (472 nm) a espécies associadas.

Esta tendência continua até o estado sólido (Figura 46) onde se verifica que a emissão de amostras em filme ocorre a 503 nm, mais deslocada ainda para o vermelho, sugerindo maiores graus de associação.

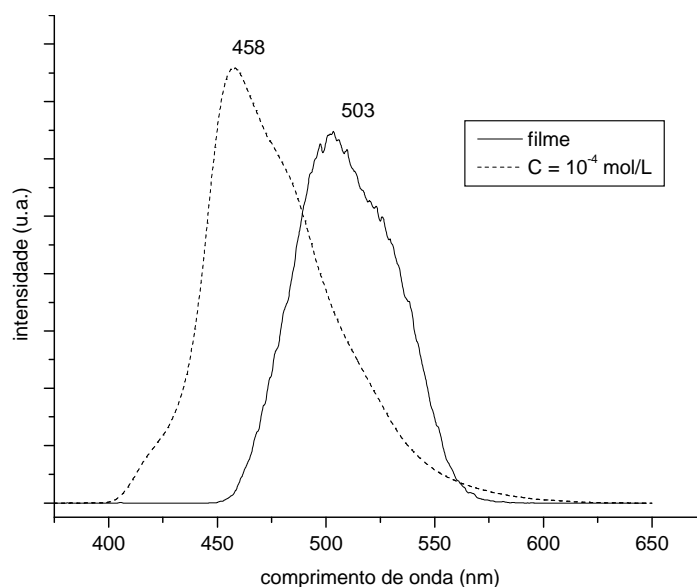


Figura 46: Espectros de fluorescência em filme e em solução.

( $\lambda_{exc.} = 340$  nm) do Poli 10-90.

- Excitação:

Os espectros de excitação monitorados a 455 nm em solução (Figura 47) e a 500nm em filme (Figura 48) são similares aos espectros de absorção, indicando que somente as unidades cromofóricas no estado

fundamental são as espécies emissoras. Isto ocorre com as demais concentrações. Os espectros foram deslocados para melhor visualização.

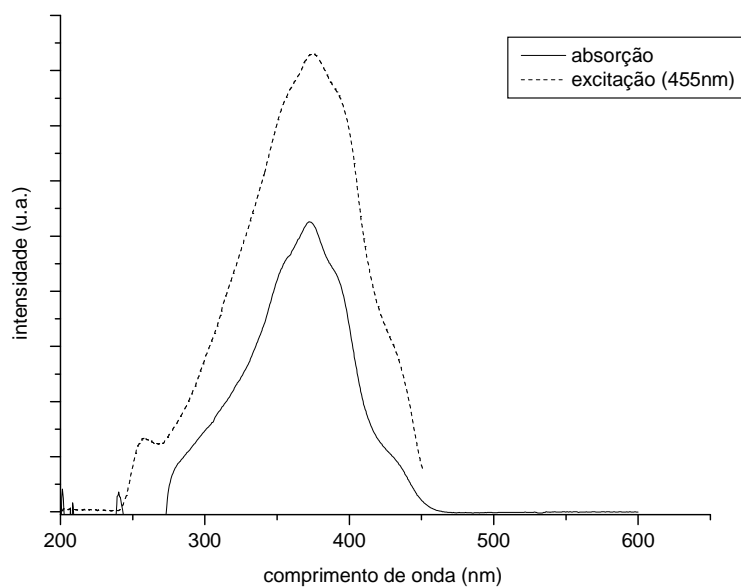


Figura 47: Espectros de absorção e excitação do Poli 10-90 em solução.

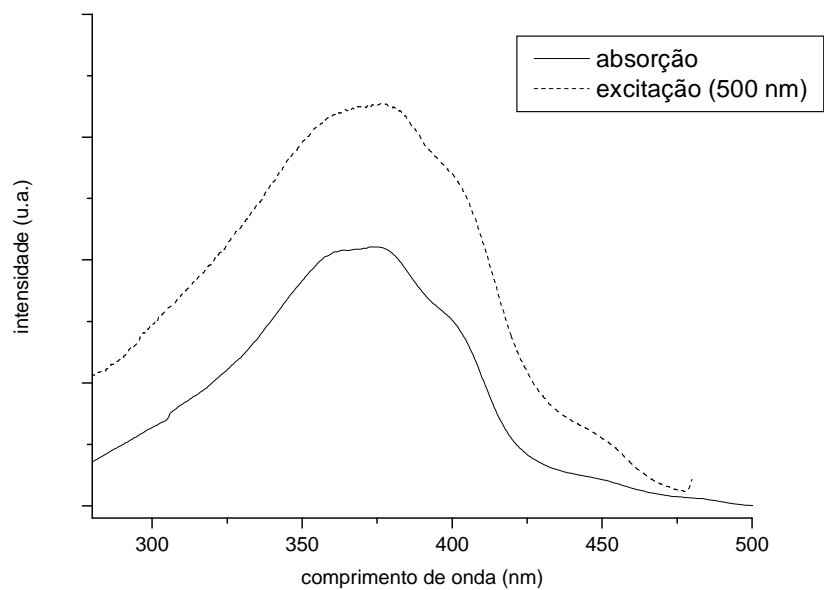


Figura 48: Espectros de absorção e excitação do Poli 10-90 em filme.

### 5.2.2. Fotofísica Poli 20- 80

- Absorção:

Os espectros de absorção do Poli 20-80 em concentrações de  $10^{-4}$  mol/L,  $10^{-5}$  mol/L e  $10^{-6}$  mol/L estão apresentados na Figura 49. A curva referente à concentração de  $10^{-3}$  mol/L ultrapassou o limite de detecção do equipamento. As curvas apresentadas estão deslocadas para maior clareza. Os máximos apresentam um pequeno deslocamento para o vermelho com a diluição, apresentando picos em 372, 374 e 376 nm.

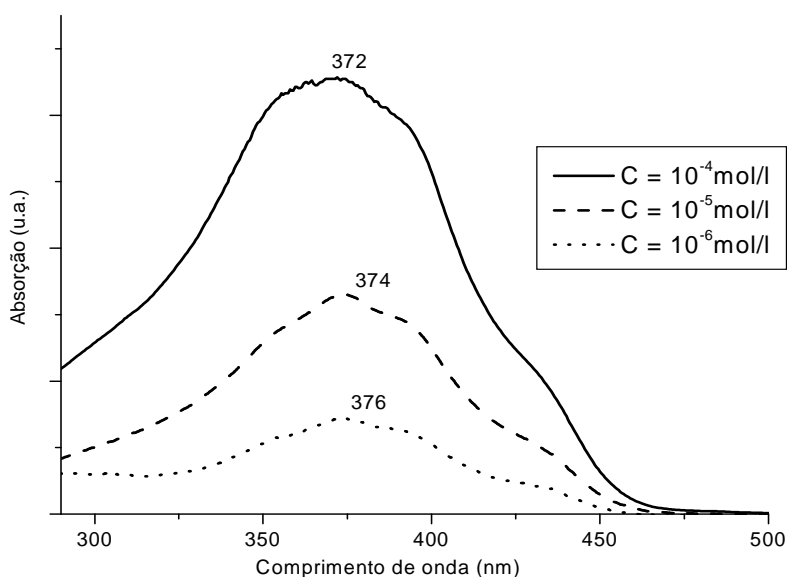


Figura 49: Espectros de absorção do Poli 20-80 em solução com diferentes concentrações.

A Figura 50 apresenta os espectros de absorção do filme e da solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) do Poli 20-80, indicando um pequeno deslocamento em direção ao vermelho. Esta pequena diferença entre o máximo do espectro do filme e da solução indica que a geometria molecular não se altera em grau significativo quando o solvente é evaporado, ou seja, com o empacotamento das cadeias.

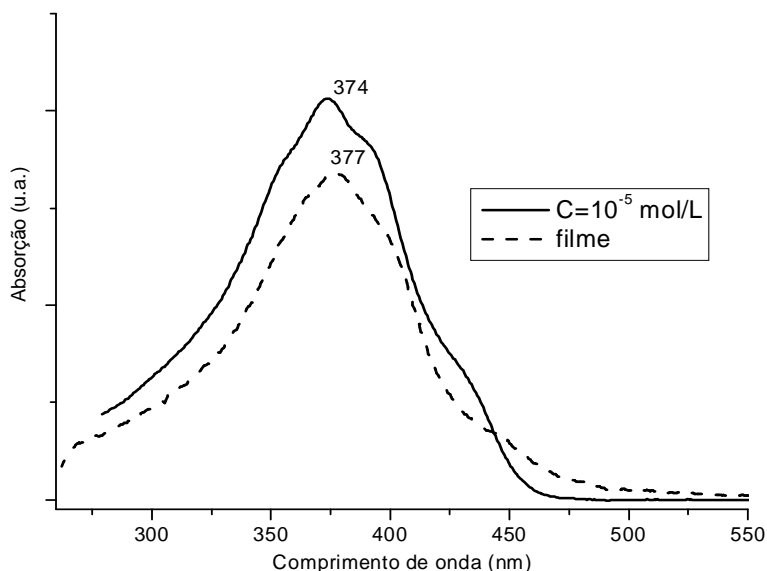


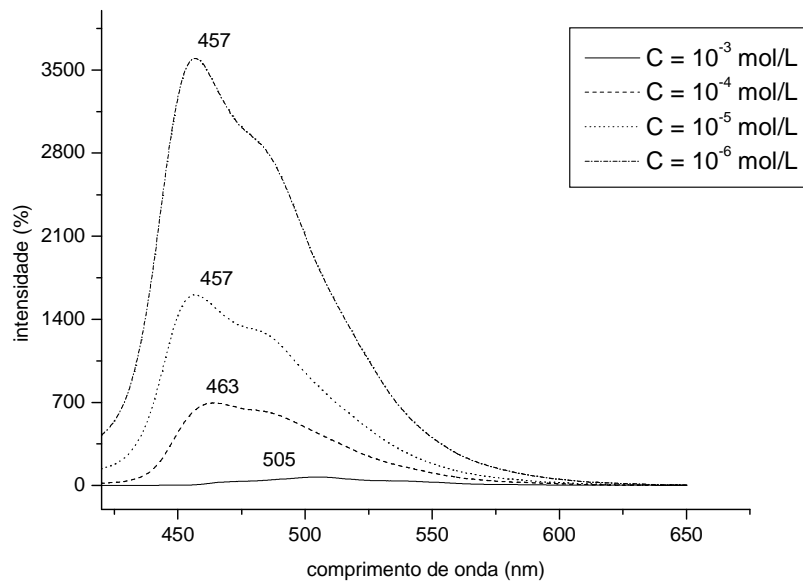
Figura 50: Espectros de Absorção do Poli 20-80 em solução e em filme.

- Fluorescência

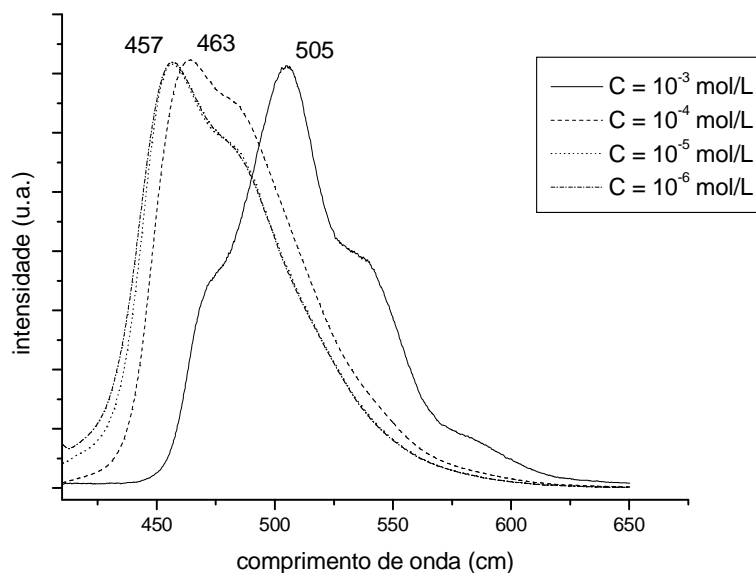
A Figura 51 apresenta os espectros de emissão do Poli 20-80 em diferentes concentrações. Pode-se observar que o efeito da concentração sobre a intensidade de emissão foi o mesmo encontrado no Poli 10-90, Figura 45 (a), ou seja, a intensidade emissiva aumenta com a diluição. Esta intensidade também não foi deslocada nem normalizada, para melhor comparação entre os espectros.

Em baixas concentrações ( $10^{-6}$  mol/L e  $10^{-5}$  mol/L) os espectros de emissão coincidem (pico principal a 457 nm), a  $10^{-4}$  mol/L ocorre um pequeno deslocamento para o vermelho (pico principal a 463 nm) e a  $10^{-3}$  mol/L este deslocamento é de 50 nm. Simultaneamente o perfil do espectro muda bastante, o que pode ser claramente observado na Figura 51 (b), onde os espectros estão normalizados.

Similarmente ao Poli 10-90, o pico em frequência menor foi atribuído à emissão da espécie isolada (457 nm) e o pico em frequência maior (505 nm) à emissão das espécies associadas.



(a)



(b)

Figura 51: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{\text{exc.}} = 400 \text{ nm}$ ) do Poli 20-80 em diferentes concentrações: (a) não normalizada e (b) normalizada.

Esta tendência continua até o estado sólido (Figura 52) onde se verifica que a emissão de amostras em filme ocorre a 506 nm com um pronunciado ombro em 533 nm, mais deslocada ainda para o vermelho, sugerindo maiores graus de associação.

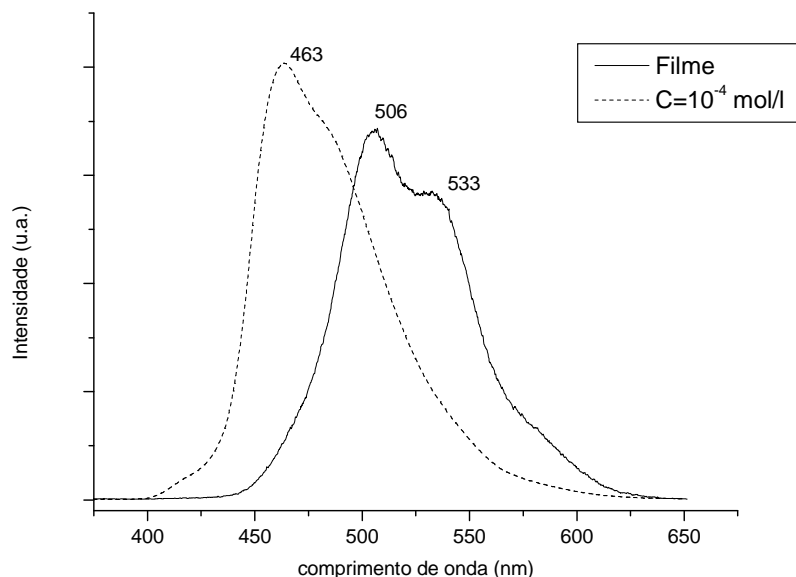


Figura 52 : Espectros de fluorescência em filme e em solução  
( $\lambda_{exc.} = 340$  nm) do Poli 20-80.

- Excitação:

O espectro de excitação monitorado a 500 nm e o de absorção em solução diluída ( $C = 10^{-5}$  mol/L) apresentados na Figura 53 são similares indicando que as unidades cromofóricas presentes no estado fundamental são as espécies emissivas. O mesmo ocorre nas soluções para as demais concentrações.



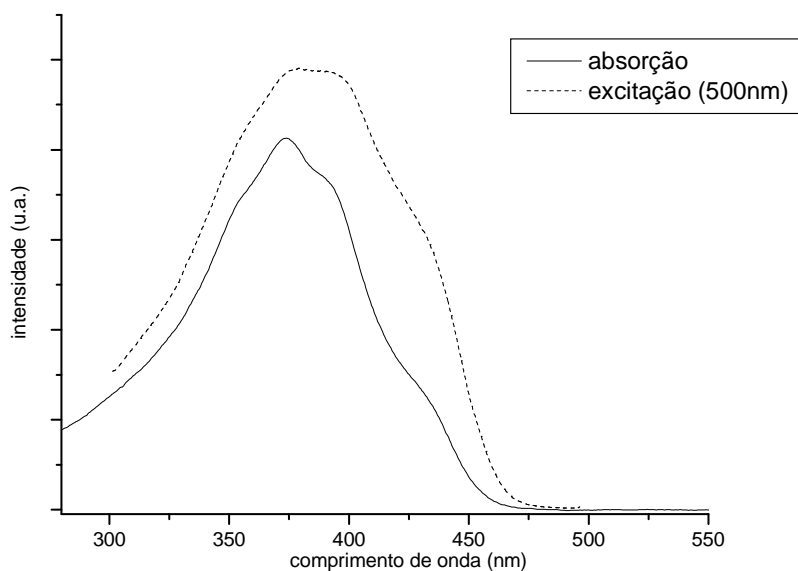


Figura 53: Espectros de absorção e excitação do Poli 20-80 em solução  
( $C = 10^{-5}$  mol/L).

Os espectros de absorção e de excitação do filme do Poli 20-80, monitorado a 503 nm, apresentados na Figura 54, também são similares como ocorreu nos espectros em solução diluída.

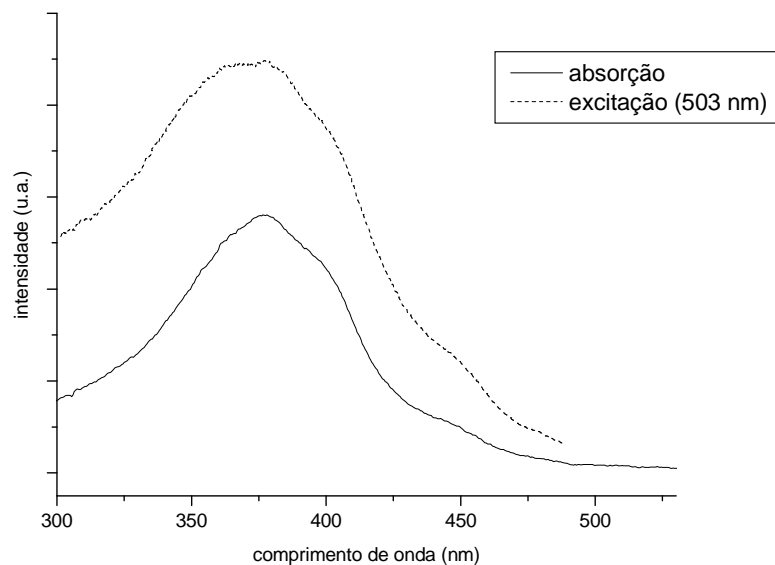


Figura 54: Espectros de absorção e excitação do Poli 20-80 em filme

### 5.2.3. Fotofísica Poli 50-50

- Absorção:

Os espectros de absorção do Poli 50-50 com concentração de  $10^{-4}$  mol/L,  $10^{-5}$  mol/L e  $10^{-6}$  mol/L estão apresentados na Figura 55. A curva referente à concentração de  $10^{-3}$  mol/L ultrapassou o limite de detecção do equipamento. As curvas apresentadas estão deslocadas para maior clareza. Os máximos apresentam um pequeno deslocamento para o vermelho com a diluição, apresentando picos em 380, 385 e 387 nm.

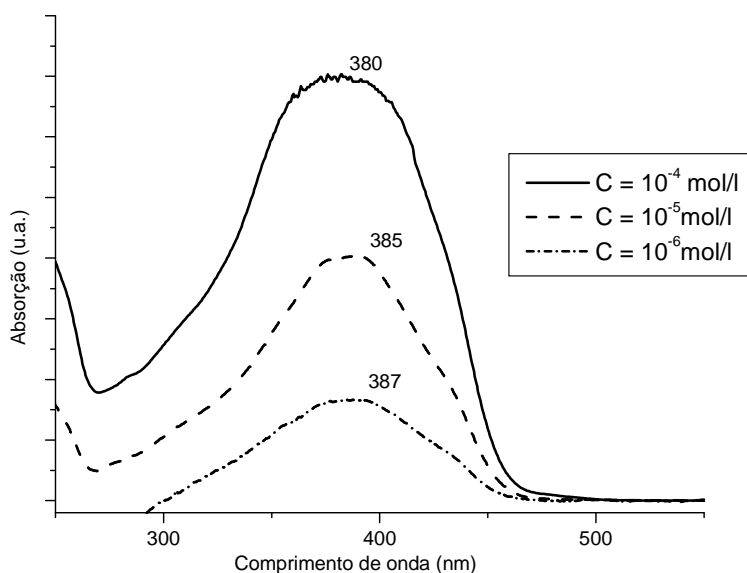


Figura 55: Espectros de absorção do Poli 50-50 em solução com diferentes concentrações.

A Figura 56 apresenta os espectros de absorção do filme e da solução ( $C=10^{-4}$  mol/L) do Poli 50-50, indicando um comportamento similar ao encontrado no Poli 10-90 e no Poli 20-80.

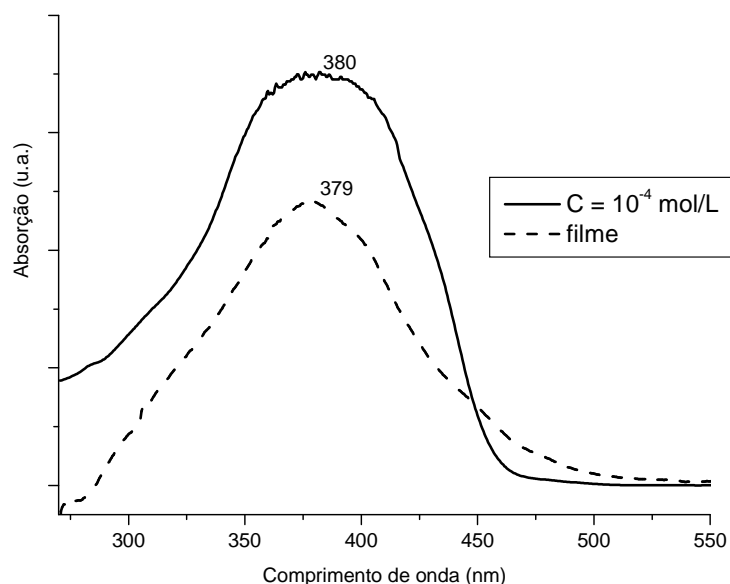


Figura 56: Espectros de Absorção do Poli 50-50 em solução e em filme.

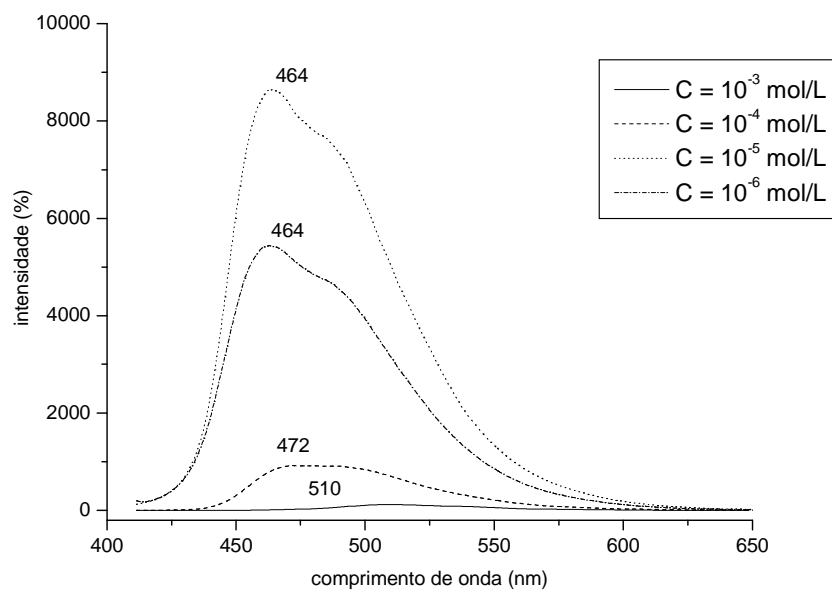
- Fluorescência:

A Figura 57 apresenta o espectro de emissão de fluorescência do Poli 50-50 em diferentes concentrações, podendo ser observado o efeito da concentração sobre a intensidade de emissão, Figura 57 (a).

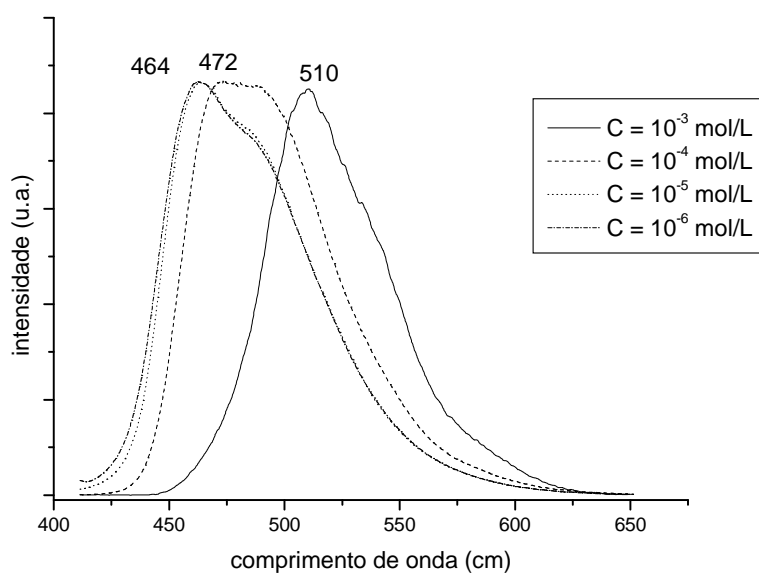
As soluções mais concentradas possuem menor valor de intensidade que as soluções mais diluídas devido ao efeito de filtro interno, como mencionado anteriormente. No espectro da solução de  $C = 10^{-6}$  mol/L houve uma queda na intensidade de emissão devido à alta diluição.

O aumento da concentração acarreta deslocamento para o vermelho de 464 nm ( $C = 10^{-6}$  mol/L) para 510 nm ( $C = 10^{-3}$  mol/L), conforme pode ser visualizado na Figura 45 (b), onde os espectros encontram-se normalizados.

A emissão em frequência menor atribuída à espécie isolada (454 nm) e em frequência maior (472 nm) às espécies associadas, similarmente aos outros copolímeros.



(a)



(b)

Figura 57: Espectros de emissão de fluorescência ( $\lambda_{\text{exc.}} = 400$  nm) do Poli 50-50 em diferentes concentrações: (a) não normalizada e (b) normalizada.

Esta tendência continua até o estado sólido (Figura 58) onde se verifica que a emissão de amostras em filme ocorre a 510 nm, com ombro pronunciado

em 535 nm, deslocada ainda mais para o vermelho, sugerindo maiores graus de associação. Estes espectros foram deslocados para maior clareza.

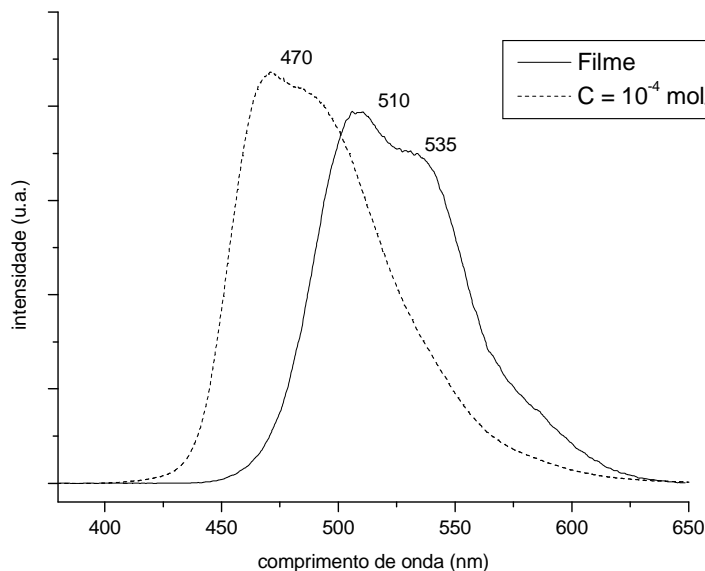


Figura 58: Espectros de fluorescência em filme e em solução

( $\lambda_{\text{exc.}} = 340\text{nm}$ ) do Poli 50-50.

- Excitação:

O espectro de excitação monitorado a 490 nm e o de absorção em solução diluída ( $C = 10^{-5}$  mol/L) apresentados na Figura 59 são similares indicando que as unidades cromofóricas presentes no estado fundamental são as espécies emissivas. O mesmo ocorre nas soluções para as demais concentrações.

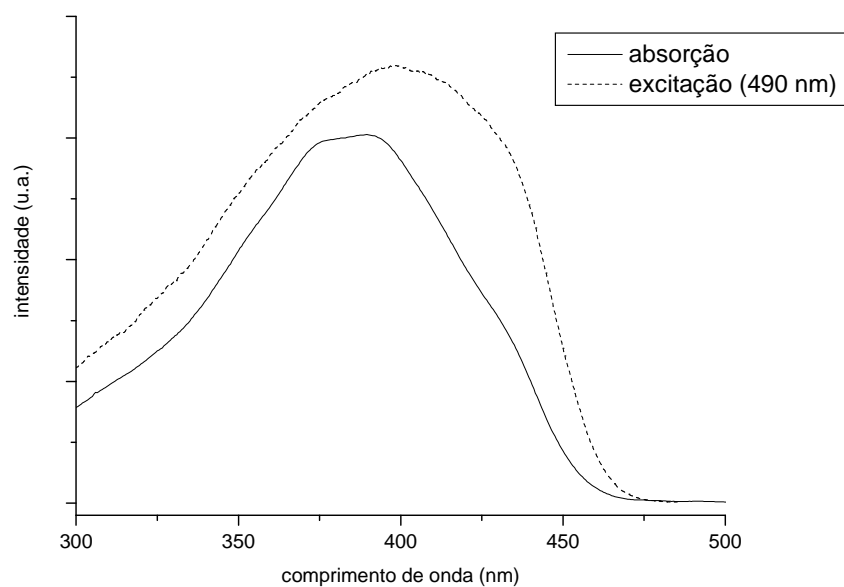


Figura 59: Espectros de absorção e excitação do Poli 50-50 em solução  
( $C = 10^{-5}$  mol/L).

Os espectros de absorção e de excitação do filme do Poli 50-50, monitorado a 510 nm, apresentados na Figura 60, também são similares, como ocorreu nos espectros em solução diluída.

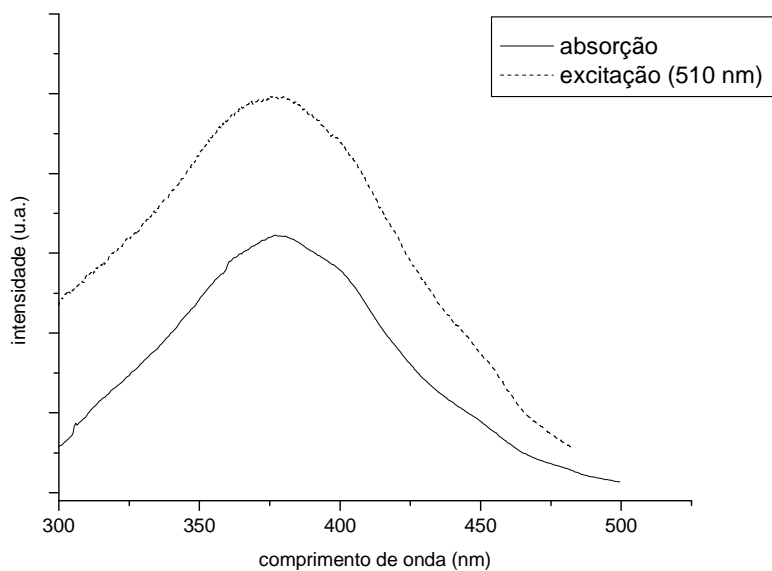


Figura 60: Espectros de absorção e excitação do Poli 50-50 em filme.

#### 5.2.4. Comparação entre o Poli 10-90, Poli 20-80 e o Poli 50-50

- Absorção:

A Figura 61 apresenta os espectros de absorção em solução ( $C = 10^{-5}$  mol/L) dos três polímeros. Com o aumento dos grupamentos PV na cadeia principal a intensidade de absorção aumentou e o pico máximo de absorção deslocou-se para o vermelho.

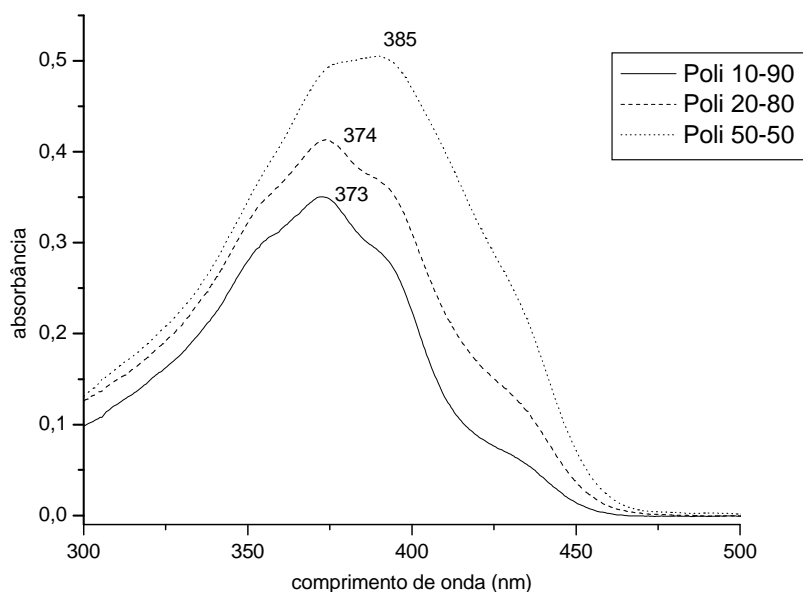


Figura 61: Espectros de absorção em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50.

A Figura 62 apresenta os espectros de absorção em filme dos três polímeros. Apresentando o mesmo comportamento dos espectros de absorção em solução apenas com menor intensidade e menor resolução das bandas vibrônicas, devido a diferentes conformações assumidas por cada um dos copolímeros após a evaporação do solvente.

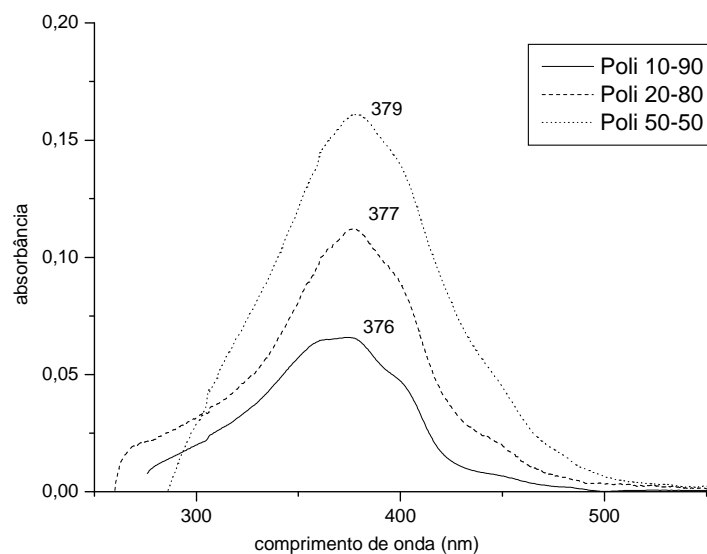
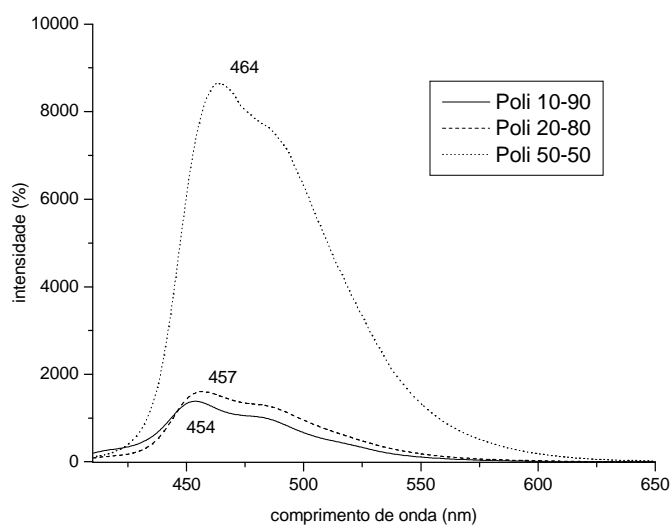


Figura 62: Espectros de absorção em filme do Poli 10-90, Poli 20-80 e Poli 50-50.

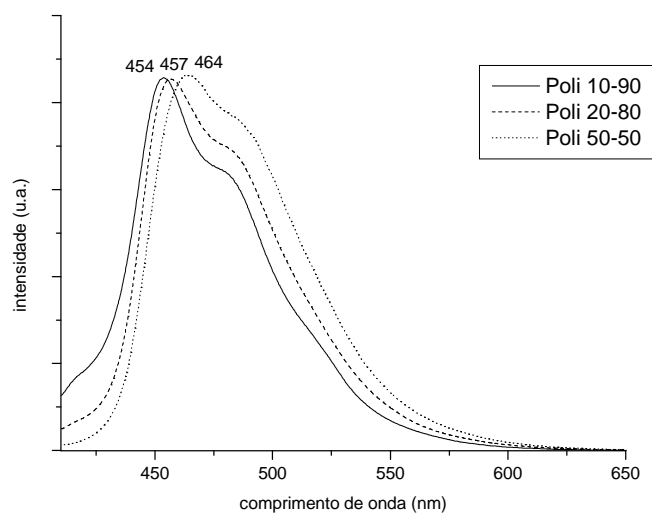
- Fluorescência:

A Figura 63 apresenta os espectros de emissão de fluorescência em solução ( $C=10^{-5}$  mol/L) com excitação em 400 nm. Com o aumento do grupamento de unidades PV houve um aumento na intensidade de emissão, Figura 63 (a) e um deslocamento do pico máximo para o vermelho, Figura 63 (b).



(a)

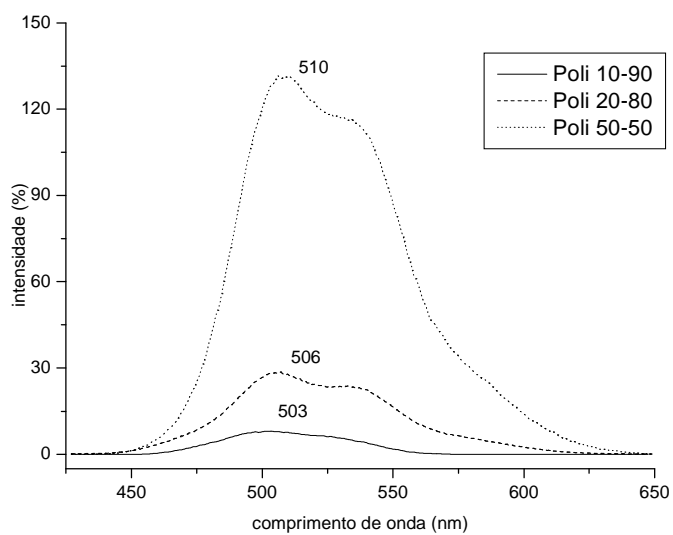




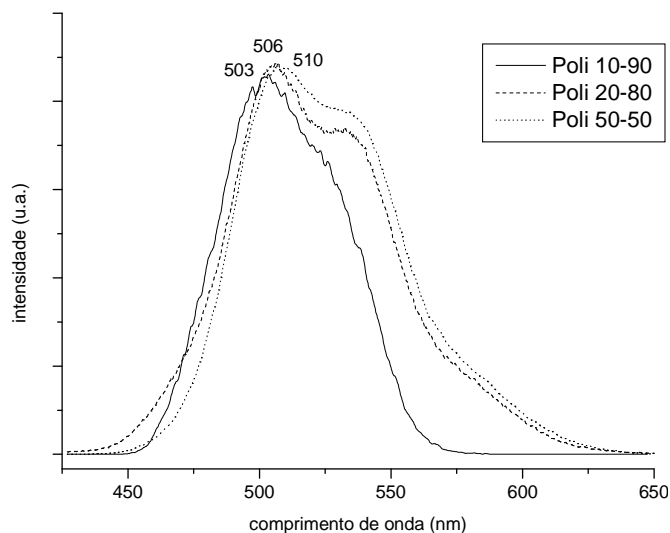
(b)

Figura 63: Espectros de fluorescência em solução ( $C = 10^{-5}$  mol/L) do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50. ( $\lambda_{\text{exc}} = 400$  nm): (a) não normalizada e (b) normalizada

A Figura 64 apresenta o espectro de emissão de fluorescência dos filmes dos três polímeros com excitação em 400 nm. O comportamento foi similar ao espectro de emissão em solução, com o aumento dos grupamentos de PV houve um aumento da intensidade de emissão, Figura 64 (a) e um deslocamento para o vermelho, Figura 64 (b).



(a)



(b)

Figura 64: Espectros de fluorescência do filme do Poli 10-90, Poli 20-80, Poli 50-50. ( $\lambda_{exc} = 400$  nm): (a) não normalizada e (b) normalizada.

A comparação entre as propriedades fotofísicas dos três polímeros indica que o aumento da conjugação acarreta maior intensidade de emissão tanto em solução como no estado sólido e ao mesmo tempo um deslocamento para maiores comprimentos de onda. As unidades cromofóricas presentes no estado eletrônico fundamental são as responsáveis pela emissão. Há fortes indícios que diferentes graus de agregação são formados neste estado. A associação intercromofórica (segmento de mesma cadeia ou de cadeia vizinha) aumenta com a extensão da conjugação e com a concentração, dando origem ao efeito batocrômico.

- GAP óptico

O valor do GAP (lacuna energética) pode ser calculado para cada polímero através da relação:

$$E_g = 1242 / \lambda_0 \text{ [16]}$$

onde  $\lambda_0$  é o maior comprimento de onda na qual foi detectada atividade de absorção molecular. (soluções com concentração  $10^{-5}$  mol/L).

Tabela 18: Gap Óptico.

Polímero	$\lambda_0$ (nm)	$E_g$ (eV)
LaPPS 08	425	2,920
Poli 10-90	459	2,706
Poli 20-80	467	2,660
Poli 50-50	471	2,630

O gráfico da Figura 65 apresenta a correlação do “gap” óptico com os grupamentos PV dos polímeros sintetizados. Conforme esperado, o aumento na extensão da conjugação acarreta diminuição no “gap” óptico. O limite seria situado em 2,5 eV [38] para o poli(fenileno vinileno), composto unicamente por unidades PV. De acordo com dados da literatura [38] na faixa de 3 a 7 unidades PV o tamanho do “gap” atinge seu valor limite, apresentado na Figura 66. Tendo em vista que estes são valores calculados teoricamente, os resultados apresentados são bastante razoáveis.

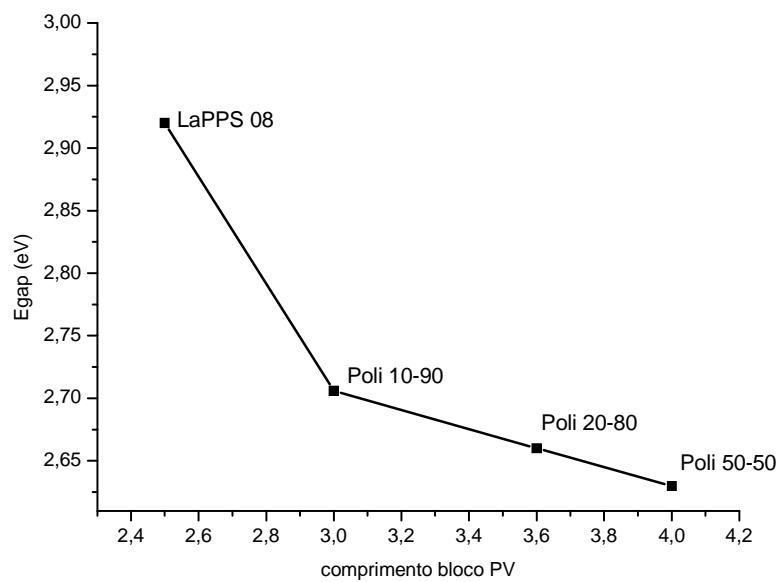


Figura 65: “gap” óptico em função da extensão da conjugação.

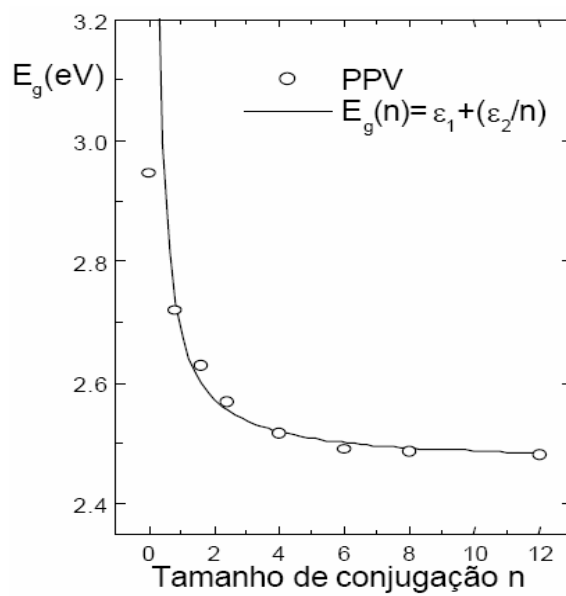


Figura 66: “gap” óptico em função da extensão da conjugação teórico [38].

## 6. CONCLUSÕES

Foram preparados três copolímeros em bloco contendo grupamentos fenileno vinileno (PV) de diferentes comprimentos, intercalados com espaçadores formados por oito unidades metilênicas.

Os copolímeros foram sintetizados através da condensação de Wittig usando-se p-xilenobis (brometo de trifenilfosfônio) e mistura de dois aldeídos: o tereftaldeído (TEREF) e 1,2-bis(4-formil-2,6-dimetoxi)octano (DIAL). A variação na proporção molar entre estes definiu o comprimento dos segmentos PV.

Tomando-se como base a estrutura previamente obtida no LaPPS contendo 2 ½ unidades PV (LaPPS 08) foram calculados os tamanhos dos segmentos PV. Cargas monoméricas nas razões de 10/90, 20/80 e 50/50 (TEREF/DIAL) resultaram em copolímeros contendo 3,0, 3,6 e 4,0 unidades PV em média numérica, respectivamente.

A comparação entre as propriedades fotofísicas dos três polímeros nos indica que o aumento da conjugação acarreta maior intensidade de emissão tanto em solução como no estado sólido e ao mesmo tempo um deslocamento para maiores comprimentos de onda.

As unidades cromofóricas presentes no estado eletrônico fundamental são as responsáveis pela emissão. Há fortes indícios que diferentes graus de agregação são formados neste estado. A associação intercromofórica (segmento de mesma cadeia ou de cadeia vizinha) aumenta com a extensão da conjugação e com a concentração, dando origem ao efeito batocrômico.

Os copolímeros apresentaram deslocamento da temperatura de transição vítrea para maiores comprimentos de segmento conjugado, conforme esperado.

Os copolímeros apresentaram elevada estabilidade térmica, com início de variação de massa com a temperatura a 400°C.

Os valores do “gap” óptico diminuíram gradativamente com o aumento da extensão da conjugação, situando-se na faixa de 2,97 a 2,67 estando em boa concordância com dados teóricos apresentados na literatura.

## 7. TRABALHOS FUTUROS

Verificação de até que ponto pode ser aumentado o teor em grupamentos PV sem comprometer a solubilidade dos copolímeros.

Melhoramento da estrutura sintetizada com outro sal de fosfônio que reduza o grau de ligações *cis*.

Obtenção dos valores de HOMO e LUMO através da voltametria cíclica.

Estudo das medidas de tempo de vida do estado eletrônico excitado (decaimento fluorescente).

Finalizar o estudo das propriedades eletroluminescente destes polímeros.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- 1 – Yang,Z., Hu, B. e Karasz, F.E., **Contributions of nonconjugated spacers to properties of electroluminescent block copolymers**, J.M.S.-Pure Applied Chemical, A35(2), p.233-247,1998.
- 2 – Akcelrud, L., **Eletroluminescent Polymers**, Progress Polymer Science, 28,p.875-962, 2003.
- 3 – Resende, M. S., **A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos**, Editora Universidade Federal do Pernambuco, Recife,1996.
- 4 – Romeu, C. R. F., **Nobel 2000 - Polímeros Condutores: Descoberta e Aplicações**, Química Nova na Escola nº12, novembro 2.000, retirado do site: [www.sbgensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/361/v12a03.pdf](http://www.sbgensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/361/v12a03.pdf) em 22/09/2007.
- 5 – Marletta, A., **Propriedades ópticas de semicondutores orgânicos à base de polímeros emissores de luz**, Tese de doutorado, Instituto de Física de São Carlos – USP, 2001.
- 6 – Burroughes, J.H.; et al., **Light-emitting diodes based on conjugated polymers**, Nature, v.347, p.539 - 541, 1990.
- 7 – Rothberg, L.J.; Lovinger, A.J., **Status of and propects for organic eletroluminescence**, J. Mater. Res., v.11, p. 3174-3187, 1996.



8 – Akcelrud, L.; **Fundamentos da ciência dos polímeros**, Ed. Manole, São Paulo, 2007.

9 – Mano, E. B., **Introdução a polímeros**, Ed. Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1988.

10 – Vamvounis, G., **Synthesis, photo-and eletro-optical properties of luminescent  $\pi$ -conjugated polymers**, Thesis of Doctor, Depart. of Chemistry, Simon Fraser University, 2004.

11 – Guillet, J., **Polymer photophysics and photochemistry**, Cambridge University, Cambridge, 1987.

12 – Hagler, T. W., et al., **Enhanced order and electronic delocalization in conjugated polymers oriented by gel processing in polyethylene**, Phys. Review B., v. 44, nº16, p. 8652 – 8666, 1991.

13 – Nodari, F. M., **Propriedades Opto-elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas**, Dissertação Mestrado, UFPR, Curitiba, 2005.

14 – Atkins, P. W., **Physical Chemistry**, Sixth Edition, Oxford University Press, 1990.

15 – Retirado do site [lpcr.iqm.unicamp.br/arquivos/1-introducao.pdf](http://lpcr.iqm.unicamp.br/arquivos/1-introducao.pdf) em 12/11/2007.

16 – Assaka, A. M., **Síntese e caracterização de copolímeros conjugados contendo fluoreno para aplicações em dispositivos eletro-óptico**, Tese Doutorado, Departamento de Química, UFPR, 2006.

17 – Roop, R. C., **Studies in inorganic chemistry: luminescence and the solid state**, Elsevier Publishing Company, New York, USA, 1991.

18 – Oliveira, H. P. M., Cossielo, R., Atvars, T., Akcelrud, L., **Dispositivos poliméricos eletroluminescente**, Química Nova, v. 29, nº2, p.277 - 286, 2006.

19 – Kim, D. Y., Cho N.H., Kim Y.C., **Blue light emitting polymers**, Progress in Polymer Science (25), p.1089, 2000.

20 – Hung, L.S., Chen H.C., **Recent progress of molecular organic eletroluminescent materials and devices**, Materials Science and Engineering, v.39, p.143, 2002.

21 – Hay, M., Klavetter F.L., **Aliphatic Phenylene Vinylene Copolymers: Tuning the color of luminescence through co-monomer feed ratios**, J. AM. Chem. Soc., v.117, 7112 – 7118, 1995.

22 – Dong-GE, M., et al., **Photoluminescence and eletroluminescence of the blue Emission of devices based on poly(p-phenylenevinylene) copolymers**, Chin. Phys. Lett., v.13, n°12, p. 940-943, 1996.

23 – Sokolik, I.; Yang, Z., Karasz F. E., **Blue-light electroluminescence from p-phenylene vinylene-based copolymers**, J. Appl. Phys. 74 (5), 1september, 1993.

24 – Ho, C.C., Yeh K. M.,Chen Y., **Luminescent poly(1,4-phenylene vinylene-4,4'-biphenylene vinylene)s containing oligo(ethylene oxide or hexyloxy side groups**, Polymer, v.45, 8739 – 8749, 2004.

25 – Perez, L.O., **Caracterização de PPVs sintetizados eletroquimicamente**, Tese Doutorado. Instituto de Química de São Carlos, IQSC, 2001.

26 – Chuanjun, X. and Rigoberto C. A., **Decreased aggregation phenomena in polyfluorenes by introducing carbazole copolymer units**, Macromolecules, 34, 5854- 5859, 2001.

27 – Robert, H., Lambeth III, **Electroluminescence of conjugated aromatic polymers in organic light emitting diodes**, February14, 2004. Retirado [http://www.scs.uiuc.edu/chem/research/organic/seminar\\_extracts/2004\\_2005/2\\_Lambeth\\_Abstract\\_SP05.pdf](http://www.scs.uiuc.edu/chem/research/organic/seminar_extracts/2004_2005/2_Lambeth_Abstract_SP05.pdf). em 03/10/2007.

28 – Taek, A., Sang-Gyu L., Hong-Ku S., **Systematic approach of blue-light-emitting copolymers by introducing various naphthalene linkages into fluorine containing PPV derivatives**, Optical Materials, 21, 191-197, 2002.

29 - Lee, S. H., Jang Bo-Bin, and Tetsuo T., **Sterically hindered fluorenyl-substituted poly(p-phenylenevinylenes) for light-emitting diodes**, Macromolecules, 35, 1356-1364, 2002.

30 – Jin et al., Design, **Synthesis, and electroluminescent property of CN-Poly(dihexylfluorenevinylene) for LEDs**, Macromolecules, 36, 6970-6975, 2003.

31 – McDonald, R.N.; Campbell T. W., **The Wittig reaction as a polymerization Method**, J. Org. Chem., p. 4669-4671, 1960.

32 – Yang, Z., Sokolik, I. And Karasz, F.E., **A Soluble Blue-Light-Emitting Polymer**, Macromolecules, 26, p. 1188-1190, 1993.

33 – Lahti, P.M., et al., **Light emitting poly(para-phenylenevinylene-alt-3-terbutyl-meta-phenylenevinylenes)**, Synthetic Metals, p.227-234, 2002.

34 – Gurge, R. M., et al. **Synthesis of a green-emitting alternating block copolymer**, Polymers for Advanced Technologie, v. 9, p. 504-510, 1998.

35 – Yang, Z., et al., **Synthesis of electrically conducting copolymers with short alternating conjugated and non-conjugated blocks**, Polymer, v.35, n°2, 1994.

36 – Andrade, M.L., **Estudo fotofísico em blendas parcialmente miscíveis de Poli(metacrilato de alquila-co-estireno)/poliestirno**, Tese Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, 2003.

37 – Rabek, J., **Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers**, John Wiley & Sons.

38 – Borges, C.A. M., **Processos Radiativos e não Radiativos em Polímeros conjugados emissores de luz**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, São Carlos, 2001.

39 – Atvars, T., Martelli, C., **Espectroscopia de Luminescência**, retirado do site [www.chemkeys.com](http://www.chemkeys.com) em 05/07/2007.

40 – Glogauer, A., **Síntese e caracterização fotofísica de dois copolímeros eletroluminescentes: um completamente conjugado e outro multibloco tendo como unidade cromofórica o fluoreno-vinileno-fenileno**, Dissertação Mestrado, Departamento de Química, UFPR, Curitiba, 2004.

41 – Hong, Z.; Wang, D.; Ma, D., Zhao, X.,Jing, X. Wang F., **Synthesis and high efficiency light-emitting diodo of a solube polymer**, Synthetic Metals, 91, 321-322, 1997.

42- Retirado do site: [www.mct.gov.br/upd\\_blob/0004/4910.pdf](http://www.mct.gov.br/upd_blob/0004/4910.pdf) em 08/10-2007

43 – Greenham, N. C., Friend R. H.; **Semicondutor device physics of conjugated polymers**, Sol. Stat. Phys. 49, 1, 1995.

44 – Yang, Z., Hu B., Karasz F.E., **Polymer eletroluminescence using ac or reverse dc biasing**, Macromolecules 28, 6150 –6153, 1995.

45 – Akcelrud, L., Revista de Química Industrial, 701, 20-24, 1995.

46 – Friend, R. H., Gymer, R. W.,Homes, A.B., et al. **Electroluminescence in conjugated polymers**, Nature, 397, 121-128,1999.

47 - Zyung,T.,Hwang, D. H., et al, **Novel blue electroluminescent polymers with welll-defined conjugation length**, Chem. Mater, 7, 1499-1503, 1995.

48 – Sun, R.G., Wang, Y.Z., et al, **High PL quantum efficiency of poly(phenylene vinylene) systems through exciton confinement**, Synthetic Metals, 111, 595-602, 2000.

- 49 – Sun, R.G., Wang Y.Z., et al. **Hight luminescent in in light-emitting polymers due to effective exciton confinement**, Applied Physics Letters, v. 76,n5, 2000.
- 50 – Hu, B., Karasz F.E., **Comparison of electroluminescent quantum efficiencies of PPV and a PPV-related alternating block copolymer**, Synthetic Metals, 92,157-160, 1998.
- 51 – Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd Edition, Butterworth-Heinemann, 1988.
- 52 – Ahn, T., Yong S.S., Shim H., **Highly photoluminecent and blue-green electroluminescent polymers: new silyl-and alkoxy substituted poly(p-phenylenevinylene) related copolymers containing carbazole or fluorine groups**, Macromolecules,33,6764-6771, 2000.
- 53 – Carey, F. A., **Organic Chemistry**, 4ª Edição, McGraw-Hill, 2001.
- 54 – Silverstain, R. M., Webster, F. X., **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 6ªEd., John Wiley & Sons, Inc, 1998.
- 55 – Retirado do site: [www.acros.com/DesktopModules/AcrosSearchResults](http://www.acros.com/DesktopModules/AcrosSearchResults), em 17/10/2007.

56 – Machado, A. M., **Síntese, caracterização e propriedades eletro-ópticas de copolímeros multibloco conjugado não-conjugado**, Tese Doutorado, Departamento de Química, UFPR, 2006.

57 – Gürel, E.E., Pasco T.S., Karasz F. E., **Selective plasticization in electroluminescent block copolymers**, Polymer, 41, 6969-6973, 2000.

58 – Zyung, T., et al, **Novel blue electroluminescent polymers with well-defined conjugation length**, Chem. Mater., v.7, 1499-1503, 1995.